

加工条件对聚丁二酸丁二醇酯/聚丙烯 原位微纤化共混物形态的影响

伍雄俊 黄汉雄

(华南理工大学机械与汽车工程学院,塑料橡胶装备及智能化研究中心,广州 510640)

摘要 采用单螺杆挤出机组合狭缝机头制备聚丁二酸丁二醇酯(PBS)/聚丙烯(PP)原位微纤化共混物,研究了加工温度、螺杆转速对其形态的影响。结果表明,机头温度160℃时形成的纤维比机头温度170℃时纤维平均直径小,长径比大,纤维区域厚度百分数(Φ 值)高;当机头温度为170℃、螺杆转速为20 r/min时,在狭缝机头出口靠近上下壁面处开始形成纤维,随着转速的提高,纤维平均直径逐渐减小, Φ 值增大。

关键词 聚丁二酸丁二醇酯 聚丙烯 原位微纤 形态

原位微纤化共混物是指当两种或多种部分相容的聚合物共混时,分散相由于受到连续相施加的剪切、拉伸等作用而发生变形、取向、成纤的一种共混物,纤维在加工过程中原位形成,不同于玻璃纤维、碳纤维等在加工之前就已经以纤维的形式存在^[1-2]。分散相的成纤过程是由流场和界面张力控制的,剪切与或拉伸流场条件下,分散相受到连续相施加的粘性力作用发生沿流动方向的变形、取向,从液滴状向层状、纤维状转变;而界面张力使其回缩保持球形形态,是成纤的阻力。从加工角度来讲,原位微纤化主要受两相粘度比、组分比、拉伸比的影响^[3-8]。

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是生物降解材料中的佼佼者,具有良好的热性能、力学性能和加工性能,具有广阔的应用前景^[9]。笔者以PBS为连续相,以聚丙烯(PP)为分散相,研究了加工温度和挤出机螺杆转速对PBS/PP原位微纤化共混物形态的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: J501, 熔体流动速率为2.7 g/10 min(2.16 kg/230℃), 中国石油化工股份有限公司;

PBS: 1903F, 熔体流动速率为5 g/10 min(2.16 kg/150℃), 浙江杭州鑫富药业股份有限公司。

1.2 主要仪器、设备

高压流变仪: Rheograph 25 型, 德国 G? TTFERT 公司;

扫描电子显微镜(SEM): Quanta 200 型, 荷兰 FEI 公司;

单螺杆挤出机: 直径为25 mm, 长径比为20 :1, 机头为狭缝机头, 尺寸为170 mm ×20 mm ×0.8

mm, 佛山中南塑料机械厂;

数据采集系统: DT9800 型, 美国 Data Translation 公司。

1.3 试样制备

将PBS、PP在70℃下干燥8 h, 按照PBS与PP质量比85 :15加入挤出机中进行熔融共混制得PBS/PP原位微纤化共混物。研究加工温度对共混物形态的影响时固定螺杆转速20 r/min, 各段温度(加料斗往机头方向)分别设定为:

A组: 180℃/175℃/170℃/170℃

B组: 180℃/170℃/160℃/160℃

C组: 180℃/165℃/155℃/150℃

研究螺杆转速对共混物形态的影响时采用A组温度, 螺杆转速分别为4、20、40、55、65、80 r/min。对机头内熔体压力进行实时采集, 并记录每个条件下的流量, 用以计算与之对应的剪切速率和剪切应力。图1为数据采集系统示意图。

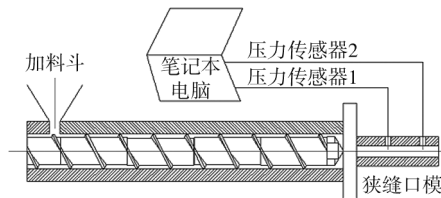


图1 数据采集系统示意图

对机头出口薄片状挤出物沿熔体流动方向的脆断面进行形态观察, 并用图像分析软件 Image - Pro Plus 5.0 统计纤维和液滴的直径。描述纤维特性的物理量有纤维平均直径、纤维数、长径比(由于在SEM照片中纤维未能全部暴露出来所以无法精确统计纤维长度及长径比); 描述液滴特性的物理量

有液滴平均直径、液滴数。纤维区域厚度百分数 (Φ) 等于纤维区域厚度除以整张照片厚度, Φ 值越大表示成纤效果越好, 纤维区域厚度示意图如图 2 所示。

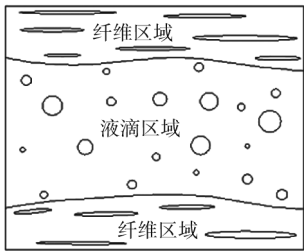


图 2 纤维区域厚度示意图

2 结果与讨论

2.1 流变性能

分别对纯 PP、PBS 进行流变性能测试, 结果如图 3 所示。PP 与 PBS 的粘度比曲线如图 4 所示。

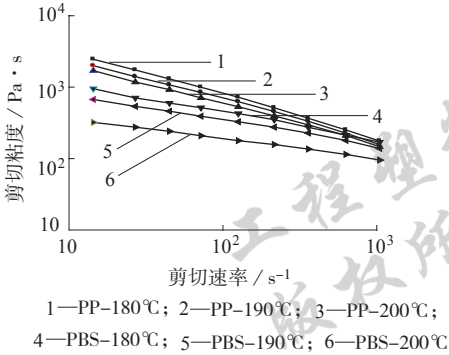


图 3 纯 PP、PBS 的剪切粘度 - 剪切速率曲线

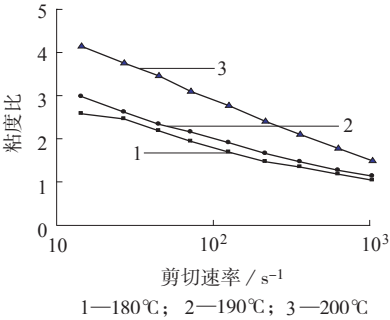
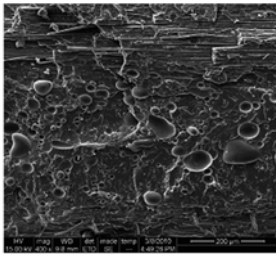
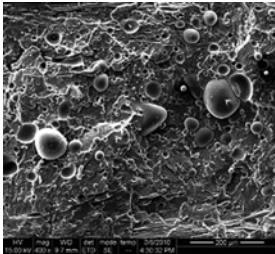


图 4 PP 与 PBS 的粘度比曲线

2.2 加工温度对共混体系的影响

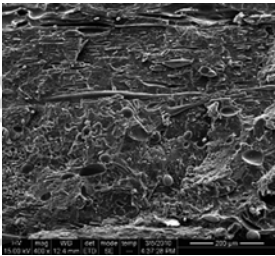
挤出机螺杆转速 20 r/min 时, A、B、C 三组加工温度下狭缝机头出口处沿熔体流动方向的脆断面 SEM 照片如图 5 所示。由图 5 可以看出, 三组加工温度下在靠近狭缝上下壁面的区域均能产生纤维, 中心部位则为液滴状; 随着加工温度的降低, 纤维区域的面积逐渐增大, 液滴尺寸逐渐减小。共混物分散相统计数据如表 1 所示。从表 1 可以看出, 当加工温度从 A 组降低到 C 组的过程中, 液滴平均直径

逐渐减小, 纤维区域厚度逐渐增大, 意味着更多的液滴转变为纤维。但 C 组温度下纤维平均直径比 B 组温度下大, 这是由于 C 组温度设置过低, PP 颗粒在挤出过程中未能充分熔融, 导致 PP 液滴向纤维转变的困难程度增加。



(a)

(b)



(c)

a—A 组加工温度; b—B 组加工温度; c—C 组加工温度

图 5 机头出口沿熔体流动方向的脆断面 SEM 照片

表 1 三组加工温度下液滴、纤维统计结果

加工温度	液滴平均直径 / μm	纤维平均直径 / μm	Φ 值
A	12.44	5.62	16.72%
B	10.30	4.94	41.58%
C	7.44	5.42	54.01%

加工温度影响两相间界面张力的同时, 对两相粘度及其粘度比影响也比较大。当温度降低时, 两相界面张力增大, 如不考虑其它因素的影响, 分散相的变形量应减小^[10], 但实验发现 B 组温度下比 A 组温度下纤维平均直径小, 这是由于随着加工温度的降低, PP 与 PBS 两者的粘度及粘度比迅速降低, 导致连续相 PBS 施加给分散相 PP 的粘性力大幅度提高的结果。

N. Sina 等^[11]在 PP/PA6 原位成纤的研究中发现机头温度为 240℃ 时制备的共混物冲击强度最高。当分散相与连续相的粘度比为 0.5 ~0.6 时最有利于纤维的形成, 机头温度 240℃ 时分散相颗粒受到连续相施加的粘性力最大, 最有利于成纤, 制备的共混物强度也最高。

2.3 螺杆转速对共混体系的影响

图 6 为各螺杆转速下狭缝机头出口处沿熔体流动方向的脆断面 SEM 照片。从图 6 可以看出, 螺杆

转速为 4 r/min 时没有形成纤维结构, PP 以层状、液滴形式存在, 液滴最大直径达到 100 μm。螺杆转速为 20 r/min 时, 在机头上下壁面最先形成纤维, 中心部位仍保持液滴形态。随着螺杆转速的增加, 呈现出纤维由壁面向中心生长的趋势, 当转速增加到 80 r/min 时, 几乎整个脆断面都有 PP 纤维的分布。液滴平均直径表现出逐渐减小的规律, 纤维、液滴统计数据如表 2 所示。

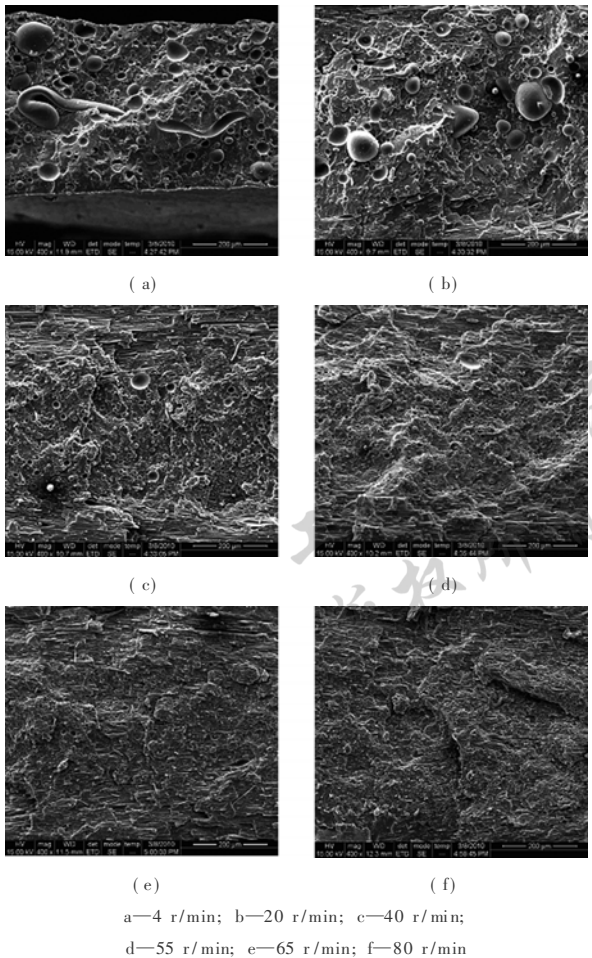


图 6 不同螺杆转速下狭缝机头出口的脆断面 SEM 照片

表 2 不同螺杆转速下分散相统计结果

螺杆转速 / r · min ⁻¹	纤维平均直径 / μm	液滴平均直径 / μm	Φ 值
20	5.62	12.44	16.72%
40	4.33	7.59	39.54%
55	3.76	6.65	54.01%
65	3.22	5.30	90.39%
80	2.98	4.16	100%

从表 2 可以看出, 随着螺杆转速的增加, 液滴平均直径逐渐减小, Φ 值逐渐增大, 说明有更多的 PP 液滴转变成纤维。纤维平均直径逐渐减小表明随着螺杆转速的增加, 成纤效果变好。

李忠明^[12]研究了聚乙烯(PE)/聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和 PE/聚碳酸酯(PC)共混物在注塑中的原位成纤形态, 发现分散相 PET 与 PC 粒子的形态和尺寸与注塑速率有着密切的联系。试样中不同位置形态不同, 表层含有纤维而中心层为液滴, 与本试验的研究结果极为相似, 但没有给出注射速率与剪切速率的确切关系, 无法得出剪切速率与分散相形态之间的对应关系。为找出这种内在联系, 笔者采用数据采集系统对狭缝机头内的熔体压力进行实时采集, 并计算出相应的剪切速率和剪切应力, 其对应关系的计算结果如表 3 所示。

表 3 螺杆转速与剪切速率、剪切应力、质量流量的对应关系表

螺杆转速 / r · min ⁻¹	剪切速率 / s ⁻¹	剪切应力 / Pa	质量流量 / kg · h ⁻¹
4	55.37	9 506.91	0.260 4
20	123.18	25 614.25	0.579 3
40	182.19	41 502.22	0.856 8
55	250.57	54 280.15	1.178 4
65	287.32	63 277.68	1.351 2
80	334.52	72 538.20	1.573 2

从表 3 可以看出, 随着螺杆转速的提高, 剪切速率和剪切应力呈逐渐增大的趋势。结合图 6、表 2 可知, 剪切速率 55.37 s⁻¹ 时没有形成纤维, 当剪切速率增加到 123.18 s⁻¹ 时, 在狭缝机头出口靠近上下壁面处 16.72% 的脆断面厚度区域内出现较粗纤维, 当剪切速率达到 334.52 s⁻¹ 时, 100% 的脆断面内形成了细小纤维。

V. E. Dreval 等^[13]利用旋转流变仪研究了分散相 PE 在基体相聚苯硫醚(PS)中的原位成纤情况, 发现未经旋转流变仪处理的共混物形态为共连续相, 当旋转流变仪施加给共混物熔体的剪切应力为 630 Pa 时, PE 出现片状、层状的形态; 当剪切应力达到 2 500 Pa 时, PE 变形为平均直径 5 μm、长径比 600 ~ 800 的纤维。本研究中剪切应力为 9 506.91 Pa 时在狭缝机头内没有形成 PBS 纤维, 当剪切应力达到 25 614.25 Pa 时在机头出口靠近上下壁面处形成平均直径为 5.62 μm 的纤维。随着剪切应力的增大, 纤维直径逐渐减小, Φ 值逐渐提高。

3 结论

(1) B 组加工温度下形成的纤维比 A 组加工温度下形成的纤维平均直径小、长径比大, 最大达到 80, Φ 值高, C 组加工温度下由于 PP 颗粒未能充分熔融导致形成的纤维直径比 B 组加工温度下的, Φ 值也大, 说明降低温度有利于成纤。

(2) A 组加工温度下螺杆转速 20 r/min、剪切速

率 123.18 s^{-1} 、剪切应力 $25\,614.25 \text{ Pa}$ 时在狭缝机头出口靠近上下壁面处开始形成纤维, 但纤维平均直径较大。随着转速的提高, 纤维平均直径逐渐减小, Φ 值增大, 当转速为 80 r/min 时, 纤维平均直径减小到 $2.98 \mu\text{m}$, Φ 值达到 100% 。

参考文献

- [1] Monticciolo A, Cassagnau P, Michel A. Fibrillar morphology development of PE/PBT blends: Rheology and solvent permeability [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1998, 38: 1882 – 1889.
- [2] Jayanarayana K, Bhagawana S S, Thomas S, et al. Morphology development and non isothermal crystallization behaviour of drawn blends and microfibrillar composites from PP and PET [J]. *Polymer Bulletin*, 2008, 5: 525 – 532.
- [3] Wang Dong, Sun Gang. Formation and morphology of cellulose acetate butyrate (CAB) [J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43: 3587 – 3596.
- [4] Wang Dong, Sun Gang, Chiou B S. A high-throughput, controllable, and environmentally benign fabrication process of thermoplastic nanofibers [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2007, 292: 407 – 414.
- [5] Wang Dong, Sun Gang, Chiou B S, et al. Controllable fabrication and properties of polypropylene nanofibers [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2007, 10: 1865 – 1872.
- [6] Li Zhongming, Yang Mingbo, Lu Ai, et al. Tensile properties of poly(ethylene terephthalate) and polyethylene in-situ microfiber reinforced composite formed via slit die extrusion and hot-stretching [J]. *Materials Letters*, 2002, 56: 756 – 762.
- [7] Li Zhongming, Yang Wei, Xie Banghu, et al. Morphology and tensile strength prediction of in situ microfibrillar poly(ethylene terephthalate) polyethylene blends fabricated via slit-die extrusion-hot stretching-quenching [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004, 289: 349 – 354.
- [8] Denchev Z Z, Dencheva N V. Transforming polymer blends into composites: A pathway towards nanostructured materials [J]. *Polymer International*, 2008, 57: 11 – 22.
- [9] 张昌辉, 寇莹, 翟文举. PBS 及其共聚酯生物降解性能的研究进展 [J]. *塑料*, 2009, 38(1): 38 – 40.
- [10] 黎学东, 陈鸣才, 黄玉惠, 等. PP/PA6 原位成纤复合材料 [J]. *复合材料学报*, 1998, 15(2): 57 – 67.
- [11] Sina N, Hamid G. Study of the effective parameters on mechanical and electrical properties of carbon black filled PP/PA6 microfibrillar composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67: 3233 – 3241.
- [12] 李忠明. GEP/PO 共混物的原位成纤及其形态、结构与性能 [D]. 成都: 四川大学, 2003: 223 – 236.
- [13] Dreval V E, Vinogradov G V, Plotnikova E P, et al. Deformation of melts of mixtures of incompatible polymers in a uniform shear-field and the process of their fibrillation [J]. *Rheologica Acta*, 1983, 22: 102 – 107.

EFFECTS OF PROCESSING ON THE MORPHOLOGY OF POLY(BUTYLENE SUCCINATE)/POLYPROPYLENE IN SITU MICROFIBER BLENDS

Wu Xiongjun, Huang Hanxiong

(Center for Polymer Processing Equipment and Intellectualization, College of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT Poly(butylene succinate)/polypropylene (PBS/PP) in situ microfiber blends were prepared by using a single screw extruder equipped with a slit die. The effects of melt temperature and screw speed on the morphology were investigated. The results showed that PP fibres with smaller average diameter, higher length-to-diameter ratio, higher value of Φ were formed when die temperature was 160°C than 170°C . PP fibres were formed at the slit die exit where near the wall with die temperature of 170°C and screw speed of 20 r/min . As screw speed increased, the fiber average diameter decreased and the value of Φ increased.

KEYWORDS Poly(butylene succinate), polypropylene, in situ microfiber, morphology

壳牌 95 万吨乙烯项目完成产能提高 40 万吨

中海壳牌 2010 年大检修和 95 万吨乙烯扩能项目已成功完成, 新增产能即将投产。

中海壳牌完成了乙烯扩能项目, 对乙烯裂解、环氧乙烷/乙二醇和苯乙烯/环氧丙烷三套装置进行扩能改造。扩能后, 乙烯年产量从 80 万吨提高到 95 万吨, 全厂石化产品的年产量从 230 万吨提高到 270 万吨。中海壳牌石化联合工厂 2010 年停产大检修于今年 3 月 6 日开始, 逾 6000 名承包商人员参与, 耗用 300 多万工时。除完成计划检修工作外, 还对 1000 多台压力容器进行了法定的开罐检测。大修于 4 月底安全、成功完成, 比原计划提前一周, 所有装置已恢复生

产, 运行稳定。

(工塑网)

上海奉贤将建成航空复合材料生产基地

中国商用飞机有限责任公司和美国靛特工业公司近日签署供应备忘录, 落户奉贤庄行镇的美国靛特将成为中国商飞 C919 大型飞机复合材料主要供应商。

奉贤已被命名为上海市航空配套产业基地。根据规划, 未来奉贤东部区域将主动对接临港产业区中航商飞发动机项目, 以临港奉贤园区为主, 发展商用发动机及关键零部件生产制造为核心的民用航空装备产业集群; 西部借助上海化工区的原材料优势, 打造以上海化工区奉贤分区和庄行镇为依托的航空复合材料和新材料生产基地。

(中聚网)