

振动注塑 PP/CaCO₃ 的拉伸蠕变研究*

杨奇 王涛 郭胤 陆颖 严正

(四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065)

摘要 采用自制的机械振动注塑机, 在不同振动频率和振动压力下成型 PP/CaCO₃ 试样, 考察了试样的拉伸蠕变。结果表明, 当振动压力一定时, PP/CaCO₃ 的拉伸应变随着振动频率的增加先增大后减小, 当振动频率为 15 Hz 时达最大; 而当振动频率一定时, 材料的拉伸应变随着振动压力的增大而减小。通过对不同成型条件下注塑的 PP/CaCO₃ 材料进行了短时拉伸实验和动态力学性能测试, 从材料柔性和刚性分析其蠕变原因。

关键词 聚丙烯 CaCO₃ 蠕变 振动注塑 振动频率 振动压力

对于传统塑料, 通过添加适当比例的无机填料可能表现出很多不同的性质, 从而扩展其应用范围且可降低成本。因此, 填充聚合物体系在塑料工业中扮演着一个重要的角色。目前, 在塑料工业中 CaCO₃ 已是广泛应用的填料之一。

自从 20 世纪 80 年代人们开始采用振动注塑法研究聚合物加工成型以来, 已经发展了多种振动注塑技术, 并带来了诸多好处。J. P. Bar^[1] 总结出振动技术可以提高成型材料的密度、改变材料的流变行为并能提高生产量。大量的科研工作者把注意力放在振动注塑对填充体系影响的研究上。P. J. Hine 等^[2] 比较了传统注射成型和振动注射成型对聚丙烯(PP)/玻璃纤维体系加工的影响。Luo Weihua 等^[3] 研究了振动场对高密度聚乙烯(HDPE)/纳米 CaCO₃ 体系结构和性能的影响。瞿金平等^[4-5] 研究了 PP/CaCO₃ 体系在电磁振动注塑下力学性能和形态行为的改变, 及正弦脉动流场对 CaCO₃ 在 PP 熔体中分散性的影响。彭响方等^[6] 通过振动挤出研究了填充体系的挤出共混特性。赖礼汇等^[7] 研究了 PP/纳米 CaCO₃ 复合材料在振动场中的性能。付强等^[8-9] 通过动态保压技术研究了 PP/碳纳米管体系和聚碳酸酯/聚乙烯/碳纳米管的力学性能及分散性。这些研究大部分是通过振动技术研究共混体系或填充体系的形态或短时力学性能等, 而对于实际应用中常遇到的松弛性能变化, 如蠕变、应力松弛和疲劳性能等并没有进行深入的研究和探讨, 这也使得将振动技术运用到实际中缺少了必要的技术参考。

笔者采用机械振动注塑机分别独立改变注射成型的振动频率(f)和振动压力(P), 以 PP/CaCO₃ 体系进行实验。在实验中施加 125 N 拉伸力下观察试样在 24 h 后的拉伸应变, 分析其原因, 以其预测材

料性能提供参考。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: F401, 甘肃兰港化工有限公司;

CaCO₃: 绵竹市鹏程精细化工有限责任公司;

轻质 CaCO₃: 48 μm , 市售。

1.2 仪器、设备

机械振动注塑机: 如图 1 所示, 自制;

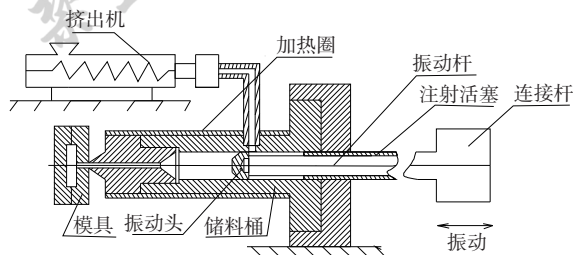


图1 自制机械振动注塑机

动态力学性能分析仪: DMA Q800 型, 美国 TA 公司;

万能材料试验机: Instron4302 型, 美国 Instron 公司;

蠕变仪: 自制。

1.3 试样制备

采用机械振动注塑机以不同振动频率、振动压力将 PP 与 CaCO₃ 注塑成颈部尺寸为 80 mm $\times$ 5 mm $\times$ 6 mm 的哑铃试样。

将挤出造粒的材料压制成 30 mm $\times$ 10 mm $\times$ 4 mm 的动态力学性能测试试样。

1.4 性能测试

动态力学性能: 采用动态力学分析仪进行测试, 单悬臂模式, N₂ 气氛, 在升温速率为 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 条件

* 国家自然科学基金项目 (50673066)

收稿日期: 2009-05-19

下从 -140℃ 升至 150℃。

蠕变测试:按 GB/T 11546.1-2008 进行拉伸蠕变测试,拉伸力 125 N,拉伸时间 24 h。

2 结果与讨论

2.1 PP/CaCO₃的拉伸蠕变

(1) 不同振动频率下 PP/CaCO₃的拉伸蠕变

图2为振动压力 10 MPa、不同振动频率下 PP/CaCO₃的拉伸应变。由图2可看出,当 $f < 15$ Hz 时,拉伸应变随着振动频率的增大而增大;当 $f = 15$ Hz 时,拉伸应变达到最大值 9.5%;当 $f > 15$ Hz 时,拉伸应变急剧下降。

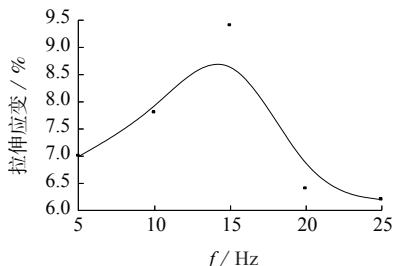


图2 不同振动频率下 PP/CaCO₃的拉伸应变

(2) 不同振动压力下 PP/CaCO₃的拉伸蠕变

图3为振动频率 10 Hz、不同振动压力下 PP/CaCO₃的拉伸应变。由图3可看出,当 $P = 10$ MPa 时,PP/CaCO₃的拉伸应变为 7.8%,随着振动压力的增加其拉伸应变一直下降,当 $P = 12$ MPa 时,其拉伸应变小幅下降,但是当 $P > 14$ MPa 时,其拉伸应变下降的趋势变大,相互之间的差别也增大。

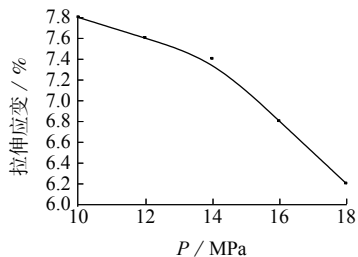


图3 不同振动压力下 PP/CaCO₃的拉伸应变

2.2 PP/CaCO₃的拉伸断裂伸长量

(1) 不同振动频率下 PP/CaCO₃的拉伸断裂伸长量

图4为振动压力为 10 MPa、不同振动频率下 PP/CaCO₃的拉伸断裂伸长量。从图4可以看出,拉伸断裂伸长量的趋势与图2一致,当 $f = 15$ Hz 时,拉伸断裂伸长量达到最大值 4.4 cm,然后随着振动频率的增加,拉伸断裂伸长量快速下降。由此说明,材料在 $f = 15$ Hz 的条件下成型时,其柔韧性达到了最大。

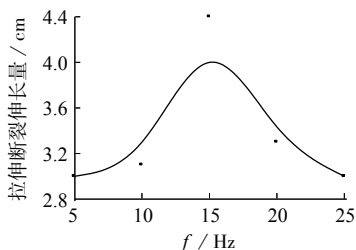


图4 不同振动频率下 PP/CaCO₃的拉伸断裂伸长量

(2) 不同振动压力下成型 PP/CaCO₃的拉伸断裂伸长量

图5为振动频率 10 Hz、不同振动压力下 PP/CaCO₃的拉伸断裂伸长量。从图5可看出,随着振动压力的增加,拉伸断裂伸长量大幅减小。拉伸断裂伸长量代表材料的柔性,因此随着振动压力的增加,材料的柔性也降低。

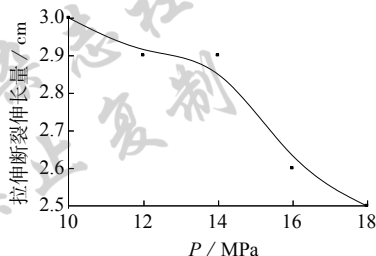


图5 不同振动压力下 PP/CaCO₃的拉伸断裂伸长量

2.3 PP/CaCO₃的拉伸强度

(1) 不同振动压力下 PP/CaCO₃的拉伸强度

拉伸强度可以表征材料刚性,从侧面反映材料的柔性。图6为振动频率 10 Hz、不同振动压力下 PP/CaCO₃的拉伸强度曲线。由图6可看出,随着振动压力的增加拉伸强度几乎呈线性上升,这说明随着压力的增加柔性不断减小,材料表现出更大的刚性。

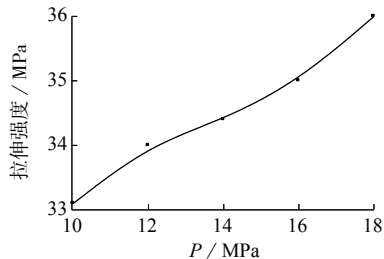


图6 不同振动压力下 PP/CaCO₃的拉伸强度

(2) 不同振动频率下 PP/CaCO₃的拉伸强度

图7为振动压力 10 MPa、不同振动频率下 PP/CaCO₃的拉伸强度。由图7可看出,随着振动频率的增加,拉伸强度先减小后增大,当 $f = 15$ Hz 时,拉伸强度最低,仅为 31.69 MPa,而当 $f > 15$ Hz 后拉伸强度增加。当 $f = 5$ Hz 时拉伸强度最大,远大于其

它条件下成型的 PP/CaCO₃ 材料, 也说明其刚性最大。

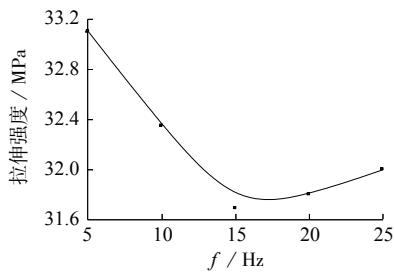
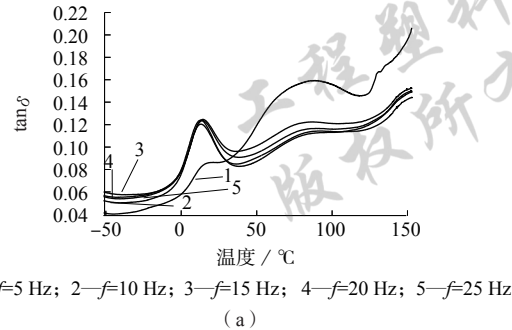


图 7 不同振动频率下 PP/CaCO₃ 的拉伸强度

2.4 PP/CaCO₃ 的动态力学性能

(1) 不同振动频率下 PP/CaCO₃ 的 tan δ

图 8 示出振动压力 10 MPa、不同振动频率下 PP/CaCO₃ 的损耗角正切 (tan δ)。在室温 15℃ 时的 tan δ。由图 8a 可看出, 随着温度的升高, 除 f=5 Hz 成型的 PP/CaCO₃ 试样外, 其它几种在相同振动压力下成型材料的 tan δ 变化趋势一致。由图 8b 可知, 当 f=7.5 Hz 时, PP/CaCO₃ 的 tan δ 值达到最大, 而后 tan δ 缓慢下降。



1—f=5 Hz; 2—f=10 Hz; 3—f=15 Hz; 4—f=20 Hz; 5—f=25 Hz

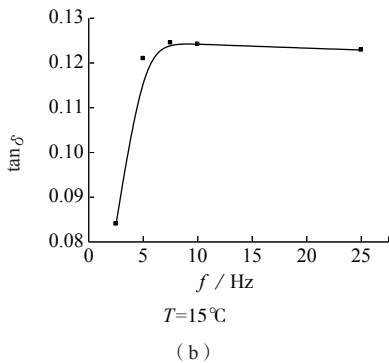


图 8 不同振动频率下 PP/CaCO₃ 的 tan δ 及在室温为 15℃ 时的 tan δ

(2) 不同振动压力下 PP/CaCO₃ 的 tan δ

图 9 为振动频率 10 Hz、不同振动压力下 PP/CaCO₃ 的 tan δ 曲线及在 15℃ 时的 tan δ。由图 9a 可知, 随着温度的升高, 在不同振动压力下成型材料的 tan δ 变化趋势一致。由图 9b 可看出, PP/CaCO₃ 材料在 15℃ 时的 tan δ 随着振动压力的增加而减小。

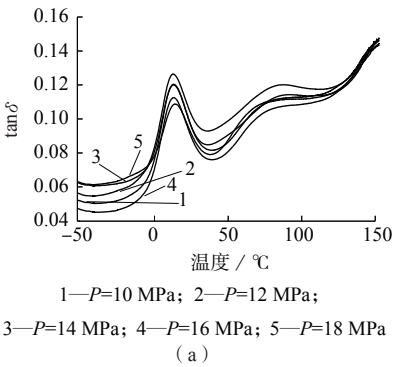


图 9 不同振动压力下 PP/CaCO₃ 的 tan δ 及在室温为 15℃ 时的 tan δ

从动态力学性能分析材料的柔性, 当 tan δ 越大, 说明材料在受到外力作用时, 通过分子链间的变形和滑移来吸收和释放能量的能力越大, 也反映了材料柔性更好, 即材料变形越容易。所以从材料的动态力学性能测试可以看出, 其材料的损耗模量的大小与材料的蠕变变化是一致的。

3 结论

(1) 当振动压力一定时, PP/CaCO₃ 材料的拉伸应变先随频率的增加而增加, 当频率为 15 Hz 时, 材料的拉伸应变达到最大值 9.5%, 然后拉伸应变随着频率的增加大幅下降, 甚至小于频率为 5 Hz 时。当振动频率一定时, PP/CaCO₃ 材料的拉伸应变随着振动压力的增大而减小。

(2) 当振动压力一定时, PP/CaCO₃ 材料的拉伸断裂伸长量先随频率增加而增加, 当频率为 15 Hz 时, PP/CaCO₃ 材料的拉伸断裂伸长量达到最大值 4.4 cm, 随后拉伸断裂伸长量随着频率增加而下降。当振动频率一定时, 材料的拉伸断裂伸长量随压力的增加而下降。

(3) 材料的拉伸强度曲线与蠕变曲线的变化趋势完全相反, 这说明, 材料的刚性越大, 其蠕变越小, 从而使得材料能够很好地保持形状的稳定性的。

(4) 从 tan δ 曲线看出, 材料的 tan δ 变化同蠕变变化一致; 且在不同振动条件下成型的材料, 其 tan δ 均在温度为 15℃ 时出现最大值。

参考文献

- [1] Bar J P. Control of properties by melt vibration technology: A review[J]. Polymer Engineering and Science, 1998, 38(1): 1-20.
- [2] Hine P J, Duckett R A, Ward I M, et al. A comparison of short glass fiber reinforced polypropylene plates made by onventional injection molding and using shear controlled injection molding[J]. Polymer Composites, 1996, 17(3): 400-407.
- [3] Luo Weihua, Zhou Nanqiao, Zhang Zhihong, et al. Effects of vibration force field on structure and properities of HDEP/CaCO₃ nanocomposites[J]. Polymer Testing, 2006, 25: 124-129.
- [4] Wang Quan, Qu Jinping. Mechanical properties and morphological behavior of calcium carbonate-filled polypropylene in dynamic injection molding[J]. Polymer International, 2006, 55: 1 330-1 335.
- [5] 刘国强, 瞿金平, 杜立刚. 正弦脉动流场对 CaCO₃ 在 PP 熔体中的分散作用[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(4): 25-28.
- [6] 彭响方, 瞿金平. 振动立场作用下聚合物填充体系挤出混合特性[J]. 塑料工业, 1999, 27(2): 41-43.
- [7] 赖礼汇, 徐静, 邓畅. 振动力场对聚丙烯/纳米碳酸钙复合材料的性能的影响[J]. 塑料, 2006, 35(2): 11-13.
- [8] Xiao Yan, Zhang Xiaqing, Fu Qiang, et al. Dispersion and mechanical properties of polypropylene/multiwall carbon nanotubes composites obtained via dynamic packing injection molding[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104: 1880-1886.
- [9] Li Shani, Li Bo, Fu Qiang, et al. Morphological manipulation of carbon nanotube/polycarbonate/polyethylene composites by dynamic injection packing molding[J]. Polymer, 2006, 47: 4 497-4 500.

STUDY ON CREEP OF PP/CaCO₃ MADE BY VIBRATION INJECTION

Yang Qi, Wang Tao, Guo Yin, Lu Ying, Yan Zheng

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT PP/CaCO₃ specimens were prepared at different vibration frequency and stress with self-made vibration injection molding machine, and the tensile creep of specimens were investigated. The results showed that the strain of PP/CaCO₃ increased at first and then decreased with the increase of vibration frequency when vibration stress was constant, and the strain reached the maximum when vibration frequency was 15 Hz. While the strain decreased with the increase of vibration stress when vibration frequency was constant. Through the short-time tensile experiment and dynamic mechanical test, the reasons caused to creep were analyzed.

KEYWORDS PP, CaCO₃, creep, vibration injection, vibration frequency, vibration stress

中国复合材料原材料工业跻身世界先进水平

波音新一代客机 787 大量采用新型复合材料碳纤维,减轻机身质量、减少耗油量,整体机身的强度却得到加强。全球首架波音 787 飞机方向舵是在中国一航成飞公司厂房内完成生产的,该方向舵是近年来中国承接的最大的民用飞机复合材料部件之一,长约 10.7 m,宽 3 m。

日前,在北京举行的某次安防展上,一件神奇的避火服吸引了众多观众。在火场温度达到 800℃ 的环境下,消防员穿着避火服进入 30 min 后,其外表面温度升高不超过 15℃。该服装可防 1 100℃ 的辐射高温,能保护消防员在短时间内穿越火焰区、进入火焰区进行灭火战斗和抢险救援作业。

这件消防服表面主要采用了绝热、铝化和无铝化玻璃纤维。这种复合材料制成的服装以前一直依赖进口,而近年来,中国复合材料工业取得了长足的进步,一步步缩小了与世界先进水平的差距。

业内专家介绍,复合材料中以纤维增强材料应用最广、用量最大。其特点是密度小、比强度和比模量大。

碳化硅纤维与陶瓷复合,使用温度可达 1 500℃,比超合金涡轮叶片的使用温度(1 100℃)高得多。碳纤维增强碳、石墨纤维增强碳或石墨纤维增强石墨,构成的耐烧蚀材料耐高温 1 100℃,已用于航天器、火箭导弹和原子能反应堆中。

由于复合材料热稳定性好,比强度、比刚度高,可用于制造飞机机翼和机身、卫星天线及其支撑结构、太阳能电池

翼和外壳、大型运载火箭的壳体、发动机壳体、航天飞机结构件等。从全球范围看,汽车工业还是复合材料最大的用户。另外,复合材料在化工、纺织、医学和机械制造等众多领域,也得到广泛应用。

作为新兴的能源产业,风能产业也越来越多地采用复合材料,应用在转子叶片、机舱罩和整流罩的制造。中国复合材料学会科技发展与咨询委员会委员、中国不饱和聚酯树脂行业协会副秘书长介绍,采用复合材料叶片主要有以下优点:轻质高强、刚度好;复合材料缺口敏感性低,内阻尼大,抗震性能好,疲劳强度高。风力机安装在户外,近年来又大力发展海上风电场,要受到酸、碱、水汽等各种气候环境的影响,复合材料叶片可满足使用要求;复合材料叶片除了每隔若干年在叶片表面进行涂漆等工作外,一般不需要大的维修。

巨大的市场需求,让我国复合材料获得了空前发展。我国玻璃钢工业协会发布的数据表明,目前全球复合材料产量约为 820 万 t,其中我国占 16%。2007 年我国内地复合材料玻璃纤维产量 160 万 t,其中 115.5 万 t 用于玻璃钢工业;不饱和聚酯树脂产量 135 万 t,其中 68.8 万 t 用于玻璃钢领域占 51%;乙烯基树脂产量 12 640 t,胶衣树脂产量 15 870 t。

我国部分企业在吸收国外先进技术的同时进行了自主创新,在玄武岩连续纤维及其制品生产技术上,我国可连续生产 5.7 μm 的连续玄武岩纤维,已居世界前列。(慧聪)