

制备工艺对 LDPE/POE/Sm₂O₃ 复合材料性能的影响

王新鹏 陈双俊 张 军

(南京工业大学材料科学与工程学院,南京 210009)

摘要 采用熔融共混法制备了低密度聚乙烯(LDPE)/聚烯烃弹性体(POE)/Sm₂O₃ 复合材料,对制备工艺(温度、转速和共混时间)进行正交设计,分析制备工艺对复合材料力学性能、结晶行为及 Sm₂O₃ 粉体在聚合物基体中分散效果的影响。结果表明,温度和转速对粉体的分散效果和复合材料的力学性能影响较大,而共混时间的作用不明显;在较高温度下共混时,粉体出现明显的团聚现象,分散不均匀;制备工艺对复合材料的结晶行为影响不大;对 LDPE/POE/Sm₂O₃ 复合材料而言,共混温度 130℃、转速 50 r/min、共混时间 5 min 是较为理想的制备工艺。

关键词 制备工艺 低密度聚乙烯 聚烯烃弹性体 Sm₂O₃

无机粉体能够赋予聚合物材料新的性能,而且还能在一定程度上降低成本,因此,近年来聚合物/无机粉体复合材料的研究受到了广大科研人员的关注^[1]。由于亲水性的无机粉体与亲油性的聚合物相容性差,必须对粉体进行表面修饰,以改善粉体与聚合物之间的界面性能^[2]。但即使对无机粉体进行了表面修饰,要实现粉体在聚合物基体中的均匀分散,还须选择合适的共混方法和制备工艺条件。

当前,制备聚合物/无机粉体复合材料主要有 3 种方法:溶液共混法^[3]、原位聚合法^[4]及熔融共混法^[1,5]。其中熔融共混法无需有机溶剂,对环境友好,并且可以对用其它两种方法无法共混的材料进行加工,可实现规模化生产。熔融共混法制备复合材料常用的设备有开放式炼塑机(开炼机)、单(双)螺杆挤出机及密闭式炼塑机(密炼机)等^[6]。其中,密炼机是在开炼机基础上发展起来的一种高强度间歇混炼设备,密炼机的密闭式混炼室有效地改善了工作环境,且易于清理,有利于排除不同制备工艺下共混原料的相互影响,提高实验数据的可靠性。

由于转矩流变仪与实际生产设备密炼机的结构类似,且所需的物料用量少,适用于生产配方和工艺条件的优选,故笔者采用转矩流变仪代替密炼机制备了低密度聚乙烯(LDPE)/聚烯烃弹性体(POE)/Sm₂O₃ 复合材料,研究了制备工艺(温度、转速和共混时间)对复合材料的力学性能、结晶行为及粉体在聚合物中分散效果的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

POE:5061,埃克森美孚公司;

LDPE:2426H,扬子石化-巴斯夫有限责任公司;

Sm₂O₃:溧阳方正稀土科技有限公司;

硅烷偶联剂:KH845-4,南京曙光化工集团有限公司。

1.2 主要仪器、设备

恒温槽:CS501AB 型,重庆银河试验仪器有限公司;

转矩流变仪:XSS-300 型,上海科创橡塑机械设备有限公司;

双辊筒炼塑机:SK-160B 型,上海橡胶机械厂;
平板硫化机:XLB-D 型,上海第一橡胶机器厂;

电子万能试验机:CMT4254 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

邵尔 D 橡塑硬度计:XHS 型,营口市材料试验机厂;

差示扫描量热(DSC)仪:Pyris1 型,美国铂金埃尔默公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-5900 型,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

(1) Sm₂O₃ 的表面修饰

将硅烷偶联剂溶解于适量的乙醇中,搅拌均匀后按配比加入 Sm₂O₃ 粉体,在 60℃恒温槽中搅拌 30 min,最后将溶液自然风干后置于 60℃烘箱中干燥 4 h。偶联剂用量为 Sm₂O₃ 粉体质量的 1%。

(2) LDPE/POE/Sm₂O₃ 复合材料的制备

对共混温度、转速、共混时间 3 个工艺因素取 3 个水平进行正交设计,具体为:共混温度设定为 130、140、150℃;转速为 20、35、50 r/min;共混时间

为 5、10、15 min, 制备工艺的正交优化设计见表 1。

向转矩流变仪中依次加入相应质量的 LDPE、POE, 待共混均匀后, 再加入经硅烷偶联剂处理的 Sm₂O₃ 粉体(LDPE、POE、Sm₂O₃ 的质量比为 70 30 : 30), 共混时间从加入粉体开始计算。根据表 1 所列工艺参数对材料进行熔融共混。然后将共混原料迅速经 100℃ 双辊筒炼塑机塑化出片, 用平板硫化机在 140℃ 压制成型厚度为 2 mm 的试样。

表 1 制备工艺的正交工艺优化设计

制备工艺	因素		
	温度 /℃	转速 /r·min ⁻¹	共混时间 /min
A	130	20	5
B	130	35	10
C	130	50	15
D	140	20	10
E	140	35	15
F	140	50	5
G	150	20	15
H	150	35	5
I	150	50	10

1.4 性能测试

DSC 测试: 称取 10 mg 左右经过转矩流变仪熔融共混的样品放入铝坩埚内。在 50 mL/min 的氮气气氛下, 以 5℃/min 的速率从室温降温至 0℃, 保温 3 min; 然后以 10℃/min 的速率从 0℃ 升至 140℃。通过式(1) 计算材料的结晶度。

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^* \times } \times 100\%$$

(1)

式中: X_c ——结晶度;

——相应组分在复合材料中的质量分数;

ΔH_f^* ——100% 结晶的聚乙烯(PE) 的熔融焓, 为 277.1 J/g^[7];

ΔH_f —— SC 实测熔融焓。

硬度(邵 D) 按 GB 2411 - 1980 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试, 拉伸速度为 50 mm/min;

SEM 分析: 将试样在液氮中脆断, 断面经表面喷金后用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 制备工艺对力学性能的影响

表 2 列出不同工艺制备的 LDPE/POE/Sm₂O₃ 复合材料的力学性能数据。由表 2 可以看出, 制备工艺对复合材料的拉伸强度和断裂伸长率等力学性能产生了明显的影响。当共混温度为 130℃ 时(A、B、C 工艺), 复合材料的拉伸强度较大, 而共混温度为

150℃ 时(G、H、I 工艺), 材料的拉伸强度则相对较小。屈服强度及 100%、300% 定伸应力的变化与拉伸强度的变化相似。硬度受制备工艺的影响不明显, 基本保持在邵 D 46 左右。

表 2 制备工艺对复合材料力学性能的影响

制备工艺	硬度(邵 D)	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	屈服强度 /MPa	100% 定伸应力 /MPa	300% 定伸应力 /MPa
A	46	17.1	750	7.0	7.1	7.3
B	46	17.8	764	7.0	7.1	7.3
C	46	17.9	773	7.0	7.0	7.2
D	46	16.5	753	6.8	7.0	7.3
E	46	16.1	743	6.6	6.8	7.2
F	46	16.6	753	6.6	6.4	6.9
G	47	15.0	732	6.2	6.2	6.7
H	46	16.1	772	6.4	6.5	6.8
I	46	15.7	758	6.5	6.5	6.8

由表 2 还可以发现, 采用工艺 G 制备的复合材料的力学性能最差, 这是由于工艺 G 选用的共混温度较高, 此时物料的熔体粘度较低, 而转矩流变仪的转速又较低, 因此剪切效果差, 导致粉体在聚合物基体中的分散不均匀, 出现较多的团聚体。与工艺 B 相比, 采用工艺 C 制备的复合材料的力学性能较佳, 这是因为在相同的共混温度下, 工艺 C 转速更高, 剪切效果更好, 粉体在基体中的分散更为均匀, 从而获得更加优异的力学性能。

用极差分析法分析制备工艺因素对复合材料拉伸强度和断裂伸长率的影响情况, 结果列于表 3。

表 3 拉伸强度、断裂伸长率的极差分析结果¹⁾

项目	拉伸强度 /MPa			断裂伸长率 /%		
	温度	转速	共混时间	温度	转速	共混时间
I	17.60	16.20	16.60	762.33	745.00	758.33
Ⅱ	16.40	16.67	16.67	749.67	759.67	758.33
Ⅲ	15.60	16.73	16.33	754.00	761.33	749.33
极差	2.00	0.53	0.33	12.67	16.33	9.00

注: 1) I、Ⅱ、Ⅲ分别为各因素在水平 1、2、3 时试验结果的平均值。

由表 3 可以看出, 共混温度对拉伸强度的影响最大, 极差为 2.00 MPa。其中, 共混温度以 130℃ 最为合适, 此时拉伸强度平均值为 17.60 MPa。拉伸强度随着共混温度的提高而降低, 为了获得拉伸强度较高的复合材料, 应该在共混材料的熔点以上选择较低的温度进行共混。而转速和共混时间对材料拉伸强度的影响很小, 极差分别为 0.53、0.33 MPa。由表 3 还可看出, 转速的改变对材料断裂伸长率的影响最为显著, 极差最大, 为 16.33%, 温度的影响程度次之, 而共混时间的影响最小。随着转速的提

高,材料的断裂伸长率逐渐增加,因此,在保证设备运行安全的前提下,应选择较高的转速。当共混温度为 130℃ 时,材料的断裂伸长率为 762.33%,是 3 个温度水平中最大的;而共混时间对断裂伸长率的影响不明显,当共混时间为 5、10 min 时,材料的平均断裂伸长率均为 758.33%,因此为了缩短物料在密炼室内的时间,防止物料发生明显的氧化降解,应该选择较短的共混时间。综上所述,对于 LDPE/POE/Sm₂O₃ 复合材料,最佳的制备工艺为:共混温度 130℃、转速 50 r/min、共混时间 5 min。

2.2 制备工艺对实测料温和扭矩的影响

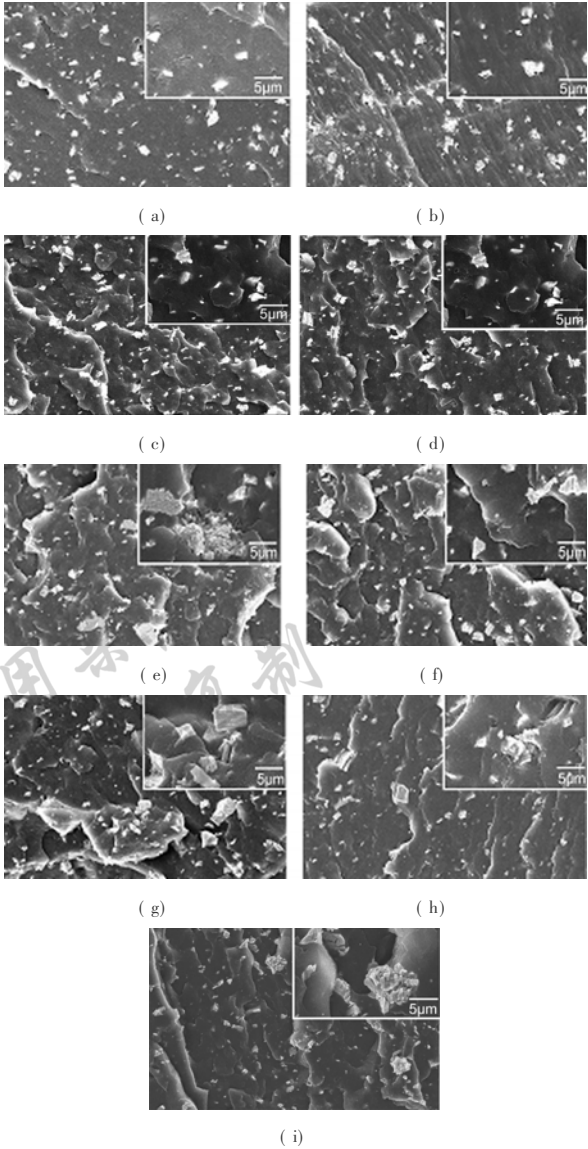
共混过程中的实测料温和共混平衡时的扭矩列于表 4。由表 4 可以看出,实测料温均高于设定的共混温度,这表明物料在共混剪切过程中存在明显的摩擦生热现象;并且转速越高,摩擦生热现象越明显,从而使得实测料温更高。如当共混温度为 130℃、转速为 20 r/min(工艺 A)时,实测料温为 133.5℃,较设定温度提高了 3.5℃;而当共混温度同为 130℃,转速提高至 50 r/min(工艺 C)时,实测料温提高至 140.0℃,较设定温度提高了 10.0℃。平衡扭矩随着转速的提高而增加,当转速相同时,料温高的平衡扭矩较小,这是由于料温较高时,材料的熔体粘度较小,从而导致平衡扭矩减小,这也是导致在较高温度时共混效果不佳的重要原因之一。

表 4 制备工艺对复合材料实测料温和平衡扭矩的影响

制备工艺	实测料温/℃	平衡扭矩/N·m
A	133.5	26.2
B	135.6	29.0
C	140.0	34.2
D	144.4	25.5
E	148.3	28.8
F	151.1	31.5
G	154.5	24.0
H	157.3	28.0
I	160.9	30.0

2.3 制备工艺对粉体分散的影响

图 1 示出不同工艺条件下制备的 LDPE/POE/Sm₂O₃ 复合材料脆断面的 SEM 照片。由图 1 可以发现,制备工艺对 Sm₂O₃ 粉体在 LDPE 连续相中的分散情况影响较大,采用 E、F、G 工艺制备的复合材料中出现了粉体团聚现象,粉体尺寸差异较大;工艺 H、I 制备的材料中也出现了少量的粉体团聚;而工艺 A、B、C、D 制备的复合材料中则很少出现粉体团聚。根据 Griffith 理论,大的团聚体是复合材料中的



a ~i 分别对应制备工艺 A ~I

图 1 制备工艺对粉体分散效果的影响

薄弱点,只需要相对较小的力就能导致材料的断裂^[1,8],这与力学性能试验结果一致。

虽然制备工艺对 Sm₂O₃ 粉体在 LDPE 连续相中的分散情况影响较大,但从表 2 可以看出,力学性能数据的变化并不显著,这主要是由于 Sm₂O₃ 粉体经过硅烷偶联剂处理后,与 LDPE 粘结紧密,从而保证了复合材料具有较为优异的力学性能。

2.4 制备工艺对结晶行为的影响

图 2 示出不同工艺制备的 LDPE/POE/Sm₂O₃ 复合材料的 DSC 曲线,相应的数据列于表 5。从图 2 可以看出,所有的熔融曲线均出现了两个明显的熔融峰,分别对应于 POE、LDPE 熔融峰(45、111℃)。

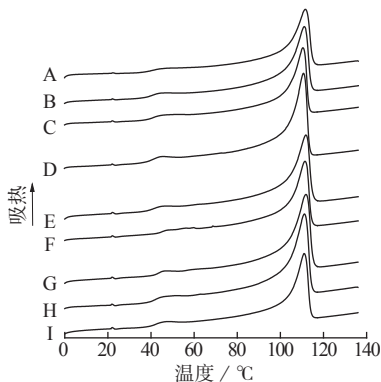


图2 LDPE /POE /Sm₂O₃ 复合材料的 DSC 曲线

表5 LDPE /POE /Sm₂O₃ 复合材料的 DSC 数据¹⁾

制备工艺	POE		LDPE			复合材料
	$T_m^p / ^\circ\text{C}$	$X_c / \%$	$T_m^f / ^\circ\text{C}$	$T_m^i / ^\circ\text{C}$	$X_c / \%$	$X_c / \%$
A	44.7	3.4	111.6	114.9	40.4	22.56
B	44.4	4.1	111.1	114.1	41.4	23.21
C	44.9	4.9	110.4	113.1	42.9	24.23
D	45.4	3.9	110.7	115.8	43.3	24.23
E	45.0	3.5	111.8	114.8	42.1	23.48
F	47.9	3.4	111.5	114.4	40.7	22.71
G	45.8	3.1	112.0	115.0	41.1	22.83
H	45.6	4.5	111.1	114.3	42.8	24.07
I	46.7	3.7	111.1	114.0	41.5	23.18

注: 1) T_m^p 为熔融峰值温度; T_m^f 为 LDPE 熔融终止温度。

从表5 可以发现,POE 相的结晶度很低,且随制备工艺的变化不明显。当 Sm₂O₃ 粉体分散较为均匀、团聚现象较少时,POE 的结晶度则相对较大,如工艺 C 制备的复合材料中粉体分散比较均一,团聚体较少,其 POE 相的结晶度最高,为 4.9%;而工艺 G 制备的材料中粉体的分散效果最差,其 POE 相的结晶度最低,为 3.1%。LDPE 相及复合材料的结晶度变化情况类似于 POE 相。

3 结论

(1) 共混温度和转速对粉体的分散效果和复合材料的性能影响较大,而共混时间的作用不明显。

对 LDPE/POE/Sm₂O₃ 复合材料而言,共混温度 130℃、转速 50 r/min、共混时间 5min 是较为理想的制备工艺。

(2) 在较高温度下共混时,材料的熔体粘度较低,剪切效果下降,粉体出现明显的团聚现象,分散不均匀,进而影响材料的力学性能。

(3) 制备工艺对复合材料的结晶行为影响不明显,其中,粉体分散比较均一的复合材料中 POE、LDPE 相的结晶度稍高。

参考文献

[1] Pan Bingli, Yue Qunfeng, Ren Junfang, et al. A study on attapulgite reinforced PA6 composites[J]. Polymer Testing, 2006, 25 (3): 384 - 391.

[2] Uotila R, Hippil U, Paavola S, et al. Compatibilization of PP/elastomer/microsilica composites with functionalized polyolefins: Effect on microstructure and mechanical properties[J]. Polymer, 2005, 46: 7923 - 7930.

[3] Ray S S, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing[J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28(11): 1539 - 1641.

[4] Gong Fangling, Feng Meng, Zhao Chungui, et al. Particle configuration and mechanical properties of poly(vinyl chloride) /montmorillonite nanocomposites via in situ suspension polymerization[J]. Polymer Testing, 2004, 23(7): 847 - 853.

[5] Ren Jie, Huang Yanxia, Liu Yan, et al. Preparation, characterization and properties of poly(vinyl chloride) /compatibilizer/organophilic-montmorillonite nanocomposites by melt intercalation[J]. Polymer Testing, 2005, 24(3): 316 - 323.

[6] 刘同帅,丁玉梅. 混炼设备的发展[J]. 弹性体, 2002, 12(6): 64 - 66.

[7] Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A. Polymer handbook[M]. New York: Wiley, 1999.

[8] Unal H. Morphology and mechanical properties of composites based on polyamide 6 and mineral additives[J]. Materials and Design, 2004, 25(6): 483 - 487.

EFFECTS OF PROCESSING CONDITIONS ON PROPERTIES OF LDPE/POE/Sm₂O₃ COMPOSITES

Wang Xinpeng, Chen Shuangjun, Zhang Jun

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

ABSTRACT LDPE/POE/Sm₂O₃ composites were prepared by melt blending. Processing conditions(temperature, rotor speed and mixing time) were designed by orthogonal method, and the effects of processing conditions on the mechanical properties, crystallization behavior and microstructure of LDPE/POE/Sm₂O₃ composites were analyzed. The results showed that temperature and rotor speed had significant effects on the dispersion of Sm₂O₃ and mechanical properties of the composites, while mixing time had minimal effect on the properties of the composites. Compounding under the high temperature, the large aggregated Sm₂O₃ particles and inhomogeneous dispersion influenced the properties of the composites. The processing conditions had no obviously effects on the crystallization behavior of the composites. The processing condition (130℃, 50 r/min, 5 min) was the best for preparing LDPE/POE/Sm₂O₃ composites.

KEYWORDS processing condition, LDPE, POE, Sm₂O₃