

快速冷却条件下螺杆轴向振动对 HDPE 挤出制品拉伸性能的影响*

瞿金平 朱 旭 曹贤武 梁继华

(华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心, 广州 510640)

摘要 采用电磁动态塑化挤出机挤出高密度聚乙烯(HDPE)片材,研究了片材在快速冷却条件下,振动力场对其拉伸性能、结晶度、晶粒尺寸等的影响。结果表明,施加振动力场后,HDPE 制品的拉伸性能、熔点和结晶度都得到提高,晶粒尺寸增大,但晶型未发生明显的改变。

关键词 快速冷却 振动 高密度聚乙烯 拉伸性能

近年来,通过改变成型方法和加工工艺来改变聚合物的凝聚态结构,进而观察其对聚合物力学性能影响的研究一直是材料加工学科的热门课题之一。熔体振动成型加工技术就是在成型加工过程中施加振动力场以影响聚合物熔体的性能和凝聚态结构。迄今已有一些学者对此进行过研究,他们认为振动力场不仅可以改变聚合物熔体的流变性能,而且对聚合物熔体(制品)的凝聚态结构、残余应力、物理性能等都有重大影响^[1-6]。

华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心利用自行研制的聚合物电磁动态塑化挤出机,通过螺杆的轴向振动把振动力场引入到聚合物的输送、熔融、塑化全过程^[7-9]。在研究振动力场对挤出制品微观结构与力学性能的影响中,大都以常温冷却时的挤出制品为研究对象^[10-12],而未见有关快速冷却情况下的研究报道。笔者研究了快速冷却条件下,振动力场对高密度聚乙烯(HDPE)材料微观结构及拉伸性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

HDPE: 5000S, 粒料, 熔体流动速率(MFR)为 0.3987 g/10 min, 中国石油兰州石化公司。

1.2 仪器、设备

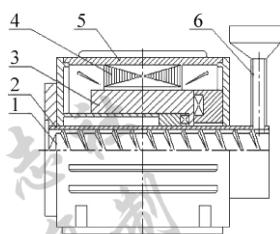
万能试验机: 5566 型, 美国 Instron 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC204C 型, 德国 Netzsch 公司;

X 射线衍射(XRD)仪: D/max - IIIA 型, 日本理学公司;

电磁动态塑化挤出机: 结构见图 1, 自制;

工业用冷水机: ECI038A 型, 广州依高冷热处理设备制造厂。



1—螺杆; 2—料筒; 3—转子; 4—定子; 5—机座; 6—料斗

图 1 电磁动态塑化挤出机结构示意图

1.3 试样制备

利用电磁动态塑化挤出机分别对 HDPE 进行稳态、动态挤出, 将挤出片材通过 5℃ 冷却水进行快速冷却, 然后将片材分别沿平行于挤出方向(纵向)和垂直于挤出方向(横向)加工成哑铃形拉伸试样。在动态挤出过程中, 仅控制轴向振动频率和振幅, 保持其它实验条件(挤出机转速为 30 r/min, 挤出机 4 段温度分别设定为 170、225、220、200℃)不变。

1.4 性能测试与表征

拉伸性能按 GB/T 16421-1996 测试, 拉伸速率为 100 mm/min;

DSC 分析: 利用 DSC 仪对 HDPE 的结晶/熔融转变过程进行测试, 并利用 DSC 分析数据计算结晶度 X_c :

$$X_c = \Delta H_f / \Delta H_f^0$$

式中: H_f —试样的熔融焓;

ΔH_f^0 —100% 结晶试样的熔融焓。

XRD 分析: 采用广角 X 射线衍射(WAXD)法可确定试样的结晶结构、晶面间距、晶粒大小、结晶度等数据。以分峰法计算结晶度, 用 Scherrer 公式计算垂直于 h, k, l 晶面的晶粒大小 $L_{h, k, l}$:

* 国家自然科学基金资助项目(10472034, 10590351)

收稿日期: 2008-02-29

$$L_{h,k,l} = K' \lambda_c / \beta \cos \theta$$

式中: K' —峰型因子, 取 0.89;
 β — h, k, l 峰的半高宽;
 λ_c —入射 X 射线的波长, 0.1542 nm。

2 结果与讨论

2.1 振动力场对 HDPE 拉伸性能的影响

(1) 拉伸强度

图 2 示出 5℃冷却条件下, HDPE 的纵、横向拉伸强度随振幅和振动频率的变化情况。

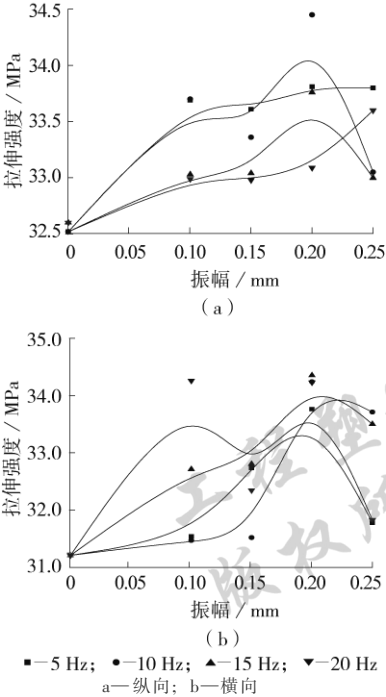


图 2 不同的振动频率下 HDPE 的纵、横向拉伸强度与振幅的关系曲线

从图 2 可知, 在振动频率为 10 Hz、振幅为 0.20 mm 时, 试样的纵向拉伸强度达到最大值 34.45 MPa, 增幅为 5.6%。而横向拉伸强度在振动频率为 15 Hz、振幅为 0.20 mm 时达到最大值 34.40 MPa, 增幅为 10.1%。稳态挤出时, HDPE 的横向拉伸强度要比纵向拉伸强度低一些。由此可见, 动态挤出可以使材料的拉伸强度在纵、横向趋于均一。

(2) 断裂伸长率

图 3 示出在 5℃冷却条件下, HDPE 的纵、横向断裂伸长率随振幅和振动频率的变化情况。由图 3 可以看出, 在振动频率为 5 Hz、振幅为 0.15 mm 时, HDPE 的纵向断裂伸长率达到最大值 1351.93%, 比稳态时增大了 10.5%。而横向断裂伸长率在振动频率为 15 Hz、振幅为 0.20 mm 时达到最大值 1518.37%, 与稳态时相比增幅为 14.7%。这说明

振动力场对 HDPE 制品的力学性能有一定的影响, 但存在一个最佳区域。

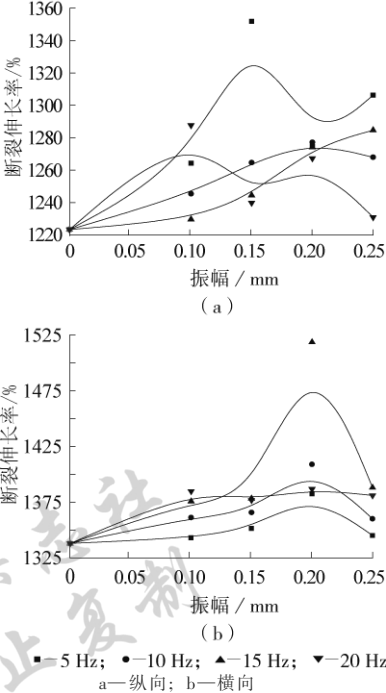


图 3 不同的振动频率下, HDPE 的纵、横向断裂伸长率与振幅的关系曲线

(3) 拉伸弹性模量

图 4 示出 5℃冷却条件下, HDPE 的纵、横向拉伸弹性模量随振幅和振动频率的变化情况。

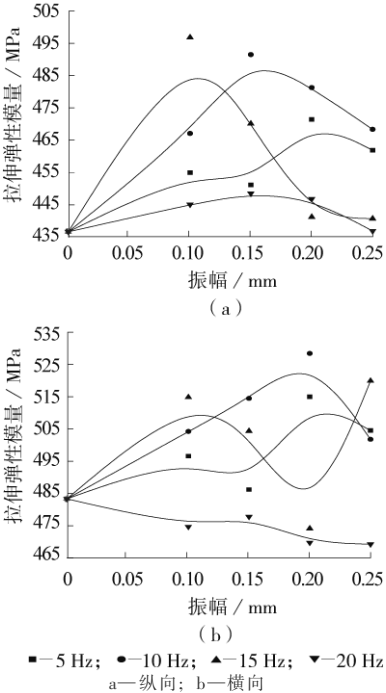


图 4 不同的振动频率下, HDPE 的纵、横向拉伸弹性模量与振幅的关系曲线

由图 4 可以看出, 振动力场对 HDPE 制品的拉伸弹性模量的影响同样存在一个最佳范围, 而不是随着振幅、振动频率的增加而单调递增或递减。

综上所述, 振动力场对 HDPE 制品的拉伸性能的影响存在一个最佳范围。总的来说, 振动力场对熔体的影响在试样的宏观性能上表现为纵、横向拉伸强度、断裂伸长率、拉伸弹性模量的提高, 同时也使得纵、横向拉伸性能趋于均一。为了能从制品的微观结构来解释以上的拉伸性能变化, 对性能提高幅度较大的试样进行了 DSC 和 XRD 分析。

2.2 DSC 分析

表 1 列出稳态挤出和引入振动力场的动态挤出 HDPE 的 DSC 分析结果。

表 1 稳态和振动频率为 10 Hz、不同振幅下动态挤出 HDPE 的 DSC 分析结果

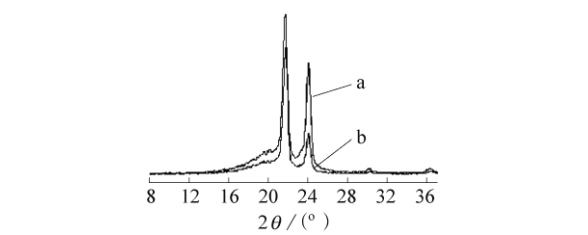
振幅/mm	频率/Hz	熔点/℃	结晶度/%
0	0	132.9	52.7
0.10	10	134.3	54.2
0.15	10	133.8	54.0
0.20	10	134.8	55.1
0.25	10	133.6	53.9

从表 1 可以看出, 引入振动力场后 HDPE 的熔点和结晶度比稳态时均有所提高。当振幅为 0.20 mm、振动频率为 10 Hz 时, HDPE 的熔点从 132.9℃ 提高到 134.8℃, 结晶度从 52.7% 提高到 55.1%。由此可知, 挤出过程中引入振动力场后, 有助于制品的结晶, 而结晶度的提高则会提高制品的熔点。

2.3 XRD 分析

图 5 示出振动力场引入前后 HDPE 的 XRD 谱图。从图 5 可以看出, 引入振动力场前后的特征峰均在 $2\theta=21.6^\circ$ 及 $2\theta=23.3^\circ$ 处, 说明施加振动力场后, HDPE 的晶型未发生改变。表 2 列出稳态和振动频率为 10 Hz、不同振幅下挤出 HDPE 的 XRD 分析结果。从表 2 可以看出, 随着振动的加强, HDPE 的晶粒尺寸基本上要比稳态时的大。与 DSC 分析所得的结晶度相比, 用 XRD 测得的 HDPE 的结晶度要偏大(采用不同方法测试时测得的结晶度会有所不同), 但不影响整体规律性。

结合 DSC、XRD 分析结果可知, 振动力场的引入有利于提高 HDPE 的熔点和结晶度, 引入振动后 HDPE 的晶粒尺寸也有所增大。分析其原因, 可能是由于振动力场引入后, 分子链的活动能力增强, 既可形成较为完善的结晶结构, 又能使原来不能结晶的部分渗入到晶格中结晶, 使晶格所占体积增大,



a—稳态挤出; b—振幅 0.20 mm, 振动频率 10 Hz

图 5 稳态挤出和动态挤出 HDPE 的 XRD 谱图

表 2 稳态和不同振动力场下挤出 HDPE 的 XRD 分析结果

频率/Hz	振幅/mm	晶面	衍射角/(°)	晶面间距/nm	半高宽/(°)	晶粒大小/nm	结晶度/%
0	0	110	21.625	0.4106	0.552	14.264	55.2
		200	23.978	0.3708	0.514	15.37	
10	0.10	110	21.51	0.4128	0.529	14.882	56.5
		200	23.838	0.3729	0.512	15.427	
10	0.15	110	21.62	0.4107	0.508	15.5	58.2
		200	23.93	0.3715	0.51	15.49	
10	0.20	110	21.663	0.4099	0.524	15.027	58.6
		200	24	0.3705	0.51	15.491	
10	0.25	110	21.528	0.4124	0.487	16.166	57.7
		200	23.839	0.3713	0.513	15.397	

结晶松散, 晶粒尺寸增大, 同时结晶度和熔点都得到一定的提高。而结晶度的提高在宏观上则表现为 HDPE 制品的拉伸性能提高, 从而很好地解释了振动力场对 HDPE 挤出制品拉伸性能的影响。

3 结论

(1) 5℃ 冷却条件下, 动态挤出 HDPE 试样的拉伸性能与稳态挤出时相比有一定程度的提高, 而且振动力场对试样拉伸性能的影响存在一个最佳区域, 振动强度并不是越大越好。振动力场的引入可使试样的拉伸性能在纵、横向趋于均一。

(2) 施加振动力场后, HDPE 的结晶度提高, 晶粒尺寸增大, 但无新的晶型生成。因此可以认为凝聚态结构方面的改善是试样的纵、横向拉伸性能得以提高的根本原因。

参考文献

[1] Ibar J P. Control of polymer properties by melt vibration technology: A review[J]. Polymer Engineering Science, 1998, 38(1) : 1 - 19.

[2] Isayev A I, Wong C M. Effect of oscillation during extrusion on rheology and mechanical properties of polymers[J]. Advances in Polymer Technology, 1990, 10(1) : 31 - 45.

[3] Isayev A I, Wong C M, Zeng X. Flow of thermoplastics in an annular die under orthogonal oscillations[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1990, 34(3) : 375 - 397.

[4] Casulli J, Clermont J R, Ziegler A V. The oscillating die: A useful concept in polymer extrusion[J]. Polymer Engineering & Science, 1990, 30(23) : 1551 - 1556.

- [5] Cao Yurong, Li Huilin. Influence of ultrasound on the processing and structure of polypropylene during extrusion[J]. Polymer Engineering Science, 2002, 42(7): 1534 - 1540.
- [6] Kalay G, Bevis M J. Processing and physical property relationships in injection molded isotactic polypropylene: Mechanical properties [J]. J Polym Sci Polym Phys, 1997, 35(2): 241 - 263.
- [7] 瞿金平. 聚合物塑化挤出新概念[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 1992, 20(4): 1 - 8.
- [8] 瞿金平. 振动力场下聚合物塑化挤出技术研究[J]. 工程塑料应用, 2000, 28(11): 11 - 14.
- [9] 华南理工大学. 电磁动态塑化挤出方法及设备: 中国, CN90101034.0[P]. 1990-08-22.
- [10] 瞿金平, 卿艳梅, 田野春, 等. 塑料电磁动态塑化挤出机加工制品的力学性能[J]. 塑料工业, 2000, 28(5): 23 - 24.
- [11] 秦雪梅, 瞿金平, 曹贤武, 等. 振动塑化挤出对聚烯烃片材性能的影响[J]. 现代塑料加工应用, 2006, 18(3): 33 - 36.
- [12] 刘泽, 瞿金平, 向华. 衣架式机头动态挤出 PP 的力学性能[J]. 塑料工业, 2007, 35(5): 33 - 36.

EFFECT OF SCREW AXIAL VIBRATION ON TENSILE STRENGTH OF HDPE EXTRUSION PRODUCTS UNDER RAPID COOLING CONDITION

Qu Jinping, Zhu Xu, Cao Xianwu, Liang Jihua

(National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT HDPE sheets were prepared by electromagnetic dynamic plasticizing extruder and cooled under rapid cooling condition, and the effects of vibration field on the tensile strength properties, crystallinity and grain size of sheets were studied. The result showed that under vibration condition, tensile properties, melting point, crystallinity and grain size of HDPE products increased, but no change took place in crystal form.

KEYWORDS rapid cooling, vibration, HDPE, tensile property

全新抗菌添加剂为塑料提供保护

美国 BIOSAFE 公司采用专利技术开发出全新的塑料抗菌添加剂, 可为塑料提供持久保护, 成本远低于传统的银基添加剂, 而且消除了变色、透明度、重金属等常见问题。美国 RTP 公司将以母料的形式向全球供应该塑料抗菌添加剂。

据介绍, 这种新型塑料抗菌添加剂的商品名为 BIO-SAFE, 能够防止因细菌、霉菌和真菌导致的污渍和降解, 并且不会因为添加剂从塑料内离析或从塑料表面脱落而降低最终塑料制品的安全性。这种 BIOSAFE 添加剂与高透明度树脂配合使用时, 不会损害树脂的光学性能。

要取得有效的抗菌效果, 塑料中 BIOSAFE 添加剂的投料比一般在 0.2% ~0.5% (该比例仅为抗菌添加剂自身的比例, 不是母料的比例)。据介绍, 该添加剂的成本比目前广泛应用、基于银离子化学原理的传统塑料抗菌剂低 33%, 后者的投料比一般在 1% 左右。

BIOSAFE 是一种无毒的聚合物, 可以使塑料表面具有持久的抗菌性。BIOSAFE 可在 1 ~4 h 内发挥作用, 有效减少塑料表面的微生物。BIOSAFE 不含挥发性有机化合物、重金属、砷或多氯酚。毒性试验表明, 产品与皮肤接触没有刺激性, 也不会导致过敏。BIOSAFE 抗菌剂已经获得美国联邦食品药品监督管理局批准为医疗器械改进用品, 并获准使用美国环保局 EPA 标识。

(锐)

全球塑料机械整体需求分析

从整体上看, 全球范围内塑料机械的需求量呈持续增长趋势, 个别区域增长较快。根据美国工业市场研究机构 Freedonia 的观察, 美国和日本塑料加工设备市场需求将重新显现复苏迹象, 西欧市场需求将在 2009 年重新增长。

研究同时认为, 中国、印度、巴西和俄罗斯的塑料加工设

备销量前景看好。土耳其、捷克和伊朗及其它发展中国家和地区, 得益于经济稳步增长、工业化持续推进及个人收入增加, 对塑料加工设备的需求也将实现增长。

根据有关研究资料显示, 到 2010 年, 全球塑料机械的年需求量将由现在的 20.5 万台增加到 27.6 万台。注塑机需求量约占 38%, 挤出机需求量约占 23%, 中空成型机需求量约占 6%, 其它塑料机械需求量约占 33%。

从塑料机械需求额分析, 全球对塑料机械设备的需求额将以每年 3.5% 的速度递增, 到 2010 年需求额达到 292 亿美元, 注塑机约占 150 亿美元, 挤出机约占 49 亿美元, 中空成型机约占 14 亿美元, 其它塑机约占 79 亿美元。(中聚网)

德国 GS 认证又出新规

德国有关部门近日通过决议, 从 4 月 1 日起, 所有进口产品将被要求在 GS 标志认证中强制加入多环芳烃 (PAHs) 测试。

GS 认证是德国安全认证标志, 是欧洲市场公认的产品“通行证”。德国客户在向我国生产商订购相关产品时, 一般都会要求厂家提供 GS 认证证书。申请 GS 认证的产品主要包括家用电器、家用机械、体育运动用品等。PAHs 主要包括 16 种同类物质, 是环境中重要致癌物质之一, 除了电动工具外, 很多电器产品中都存在 PAHs。

据了解, 德国此次新规定将 PAHs 测试的范围扩大到普通消费产品的 GS 认证中, 对与食物接触的材料、儿童玩具、经常性和皮肤接触的塑料部件等几类不同的消费品规定了不同的 PAHs 限值, 该规定影响面较大。

对此, 检验检疫部门提醒出口企业要严格按照德国新规定的要求进行生产, 同时要加强与国外客户沟通, 第一时间掌握最新检测要求, 避免出现不必要的损失。(工塑网)