

螺杆转速对 PP/POE 共混物形态及冲击性能的影响

敖玉辉¹ 张会轩^{1,2} 刘建国³ 张建华³ 夏郁菽³

(1. 长春工业大学化工学院, 长春 130012; 2. 中科院长春应用化学研究所, 长春 130022; 3. 吉林化纤股份有限公司, 吉林 132115)

摘要 通过双螺杆挤出机熔融共混制备了聚丙烯/(乙烯/辛烯)共聚物(PP/POE)共混物,研究了螺杆转速对 PP/POE 共混物形态及力学性能的影响。结果表明,随着螺杆转速的提高,共混物中 POE 粒子的尺寸先减小后增大,这可以通过 Tokita 公式来解释。缺口冲击实验表明,PP/POE 共混物的缺口冲击强度随着螺杆转速的增加呈先升高后降低的趋势,当螺杆转速为 110 r/min 时,共混物的缺口冲击强度最高,其相形态与冲击性能有很好的相关性;共混物的缺口冲击强度随 POE 粒径的增大而降低,达到一定程度时出现脆转变特征,这点与 S. Wu 理论相符合。

关键词 螺杆转速 聚丙烯 (乙烯/辛烯)共聚物 冲击性能 形态

聚丙烯(PP)是一种重要的热塑性塑料,具有良好的热性能和力学性能,但它的韧性差,影响了它的应用范围^[1-4]。通常一般将 PP 与橡胶共混来提高其冲击性能。在实际共混过程中经常受到关注的是如何降低分散相的粒径、如何使其粒径分布趋于均匀。这可从共混时间、物料粘度等方面加以调节,以降低分散相的粒径。众所周知,共混组分的熔体粘度对于混合过程及分散相的粒径大小有着重要的影响,这是共混工艺中需要考虑的重要因素。分散相物料宏观破碎能的减小,可以使分散相平均粒径降低。而宏观破碎能又取决于分散相物料的熔体粘度及其粘弹性。降低分散相物料的熔体粘度可以使宏观破碎能降低,进而使分散相粒子易于被破碎、分散。换言之,降低分散相物料的熔体粘度将有助于降低分散相的粒径。另一方面,外界作用于分散相粒径的剪切力是通过连续相传递给分散相的,因而提高连续相的粘度有助于降低分散相的粒径^[5-8]。

笔者采用(乙烯/辛烯)共聚物(POE)对 PP 进行增韧改性,制备了 PP/POE 共混物。实验中发现,混炼条件对 PP/POE 共混物的性能有一定的影响。混炼条件主要包括混炼温度、螺杆转速及喂料速度。在本研究中固定混炼温度及喂料速度,主要研究螺杆转速(剪切力)对 PP/POE 共混物形态及冲击性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP: 牌号 H-T-022, 密度为 0.92 g/cm^3 , 中石油前郭石化分公司;

POE: 牌号为 8999, 美国 DOW 化学公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: SJSH-30 型, 南京橡塑机械厂;

注塑机: SZ-200/100 型, 宁波东方塑料机械有限公司;

悬臂梁冲击试验机: AJU-22 型, 承德材料试验机总厂;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5600 型, 日本电子公司。

1.3 试样制备

在设置温度为 200°C 、分别改变挤出机螺杆转速为 20、50、80、110、140 r/min 的条件下, 将质量比为 85:15 的 PP/POE 共混物料在双螺杆挤出机上挤出造粒, 再将 PP/POE 粒料置于 70°C 的真空烘箱内干燥 24 h, 用注塑机注塑成标准试样。

1.4 性能测试

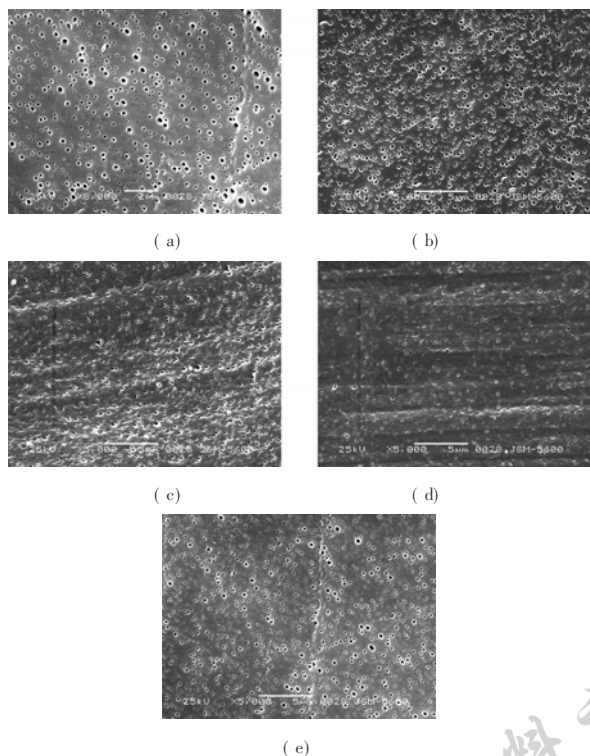
缺口冲击强度按 ASTM D256-92 测试, 试样尺寸为 $63.50 \text{ mm} \times 12.70 \text{ mm} \times 6.35 \text{ mm}$, 测试温度为 23°C ;

为了避免变形, 将共混物试样经液氮冷冻脆断, 用正庚烷刻蚀、喷金后用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 螺杆转速对 PP/POE 共混物相形态的影响

在共混过程的初始阶段占主导地位的是破碎过程, 而随着分散相粒径的变小, 分散相粒子数目增多, 聚集过程的速度就会增大。反之, 对于破碎过程而言, 由于小粒子比大粒子难以被破碎, 所以随着分散相粒径的变小, 破碎过程的速度会逐渐降低。于是在破碎过程与集聚过程之间就可以达到一平衡值。图 1 为不同螺杆转速下 PP/POE 共混物相形态的 SEM 照片。从图 1 可以看出, POE 的粒径随着螺杆转速(剪切力)的提高而不断减小, 当螺杆转速达



a—20 r/min; b—50 r/min; c—80 r/min;
d—110 r/min; e—140 r/min

图1 螺杆转速对 PP/POE 共混物相形态的影响

到 110 r/min 时, POE 的粒径达到最小值。而后继续增加转速时粒径开始增大。

2.2 螺杆转速对 POE 粒径的影响

图 2 示出螺杆转速对 POE 粒径的影响。由图 2 可知, 不同螺杆转速下 PP/POE 共混体系中分散相 POE 的重均粒径(D_w)可由式(1)计算得到:

$$D_w = \frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i d_i} \quad (1)$$

式中: n_i ——橡胶粒子个数;

d_i ——橡胶粒子直径。

N. Tokita^[9]提出了在共混过程中共混条件及组分对分散相粒径的影响, 见(2)式:

$$d = (24/\pi) P \gamma_2 \Phi_d [\eta_b \gamma - (4/\pi) P \Phi_d E_{dk}] \quad (2)$$

式中: d ——分散相粒径;

P ——碰撞几率;

γ_2 ——两相界面张力;

Φ_d ——分散相体积分数;

η_b ——基体粘度系数;

γ ——剪切速率;

E_{dk} ——单位体积分散相破碎能。

其中 γ_2 、 Φ_d 、 η_b 、 E_{dk} 均为常数, γ 为变量, 且 P

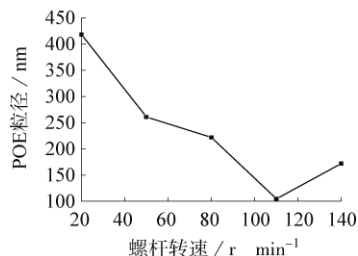


图2 螺杆转速对 POE 粒径的影响

为 γ 的函数, 记为 $P = P(\gamma)$, 则式(2)可表达为式(3):

$$d(\gamma) = k_1 P(\gamma) \gamma - k_2 P^2(\gamma) \quad (\gamma > 0) \quad (3)$$

式中, $k_1 = (24/\pi) \gamma_2 \Phi_d \eta_b$, $k_2 = (96/\pi^2) \gamma_2 \Phi_d^2 E_{dk}$, 当 γ 增加时, $P(\gamma)$ 也随之增加, 当 γ 增大到一定程度时, $k_1 P(\gamma) \gamma$ 与 $k_2 P^2(\gamma)$ 最为接近, 使 d 有最小值。

d 对 γ 求导:

$$dd/d\gamma = k_1 P'(\gamma) \gamma + k_1 P(\gamma) - 2k_2 P'(\gamma) \quad (4)$$

则使 d 的一阶导数 $dd/d\gamma = 0$ 时, 存在一个 γ 值, 使 d 有最小值。

在实验中发现随着螺杆转速的增加, $\gamma/P(\gamma)$ 随之增加, 分散相 POE 的粒径逐渐减小, 当螺杆转速达到 110 r/min 时, $k_1 P(\gamma) \gamma$ 与 $k_2 P^2(\gamma)$ 最为接近, 即 POE 的粒径有最小值, 而后 POE 的粒径又随螺杆转速的增加而增大。

2.3 POE 粒径对共混物缺口冲击强度的影响

S. Wu^[10]在研究尼龙与双马来酸酐接枝改性橡胶共混物的缺口冲击强度与橡胶含量关系时, 曾用基体厚度(ID)对缺口冲击强度作图, 发现其缺口冲击强度随 ID 的增加而单调减小。同时提出了 ID 与 d 、体积分数(V_i)的关系, 见式(5):

$$ID = d \left[\left(\frac{\pi}{6V_i} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (5)$$

在本研究的 PP/POE 共混体系中, 保持 POE 的 V_i 不变, 通过改变螺杆转速来改变分散相 POE 的粒径, 将临界 ID (为 0.11 nm) 和 POE 的 V_i (为 18.15%) 带入式(5), 即可得到临界分散相 POE 的粒径为 259 nm。当 POE 的粒径为 259 nm 时则发生脆韧转变。图 3 示出 POE 粒径对 PP/POE 共混物缺口冲击强度的影响。由图 3 可以看出, 该共混物的缺口冲击强度随着 POE 粒径的增大而降低, 且在 POE 的粒径约增大到 261 nm 时发生了脆韧转变。表明实验结论与 S. Wu 理论相一致。

2.4 螺杆转速对 PP/POE 共混物冲击性能的影响

图 4 为螺杆转速与 PP/POE 共混物缺口冲击

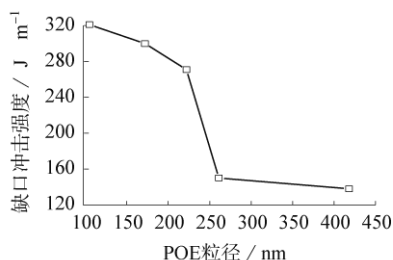


图 3 POE 粒径对 PP/POE 共混物缺口冲击强度的影响

强度的关系曲线。由图 4 可以看出, PP/POE 共混物的缺口冲击强度随着螺杆转速的增加而提高, 当螺杆转速达到 110 r/min 时缺口冲击强度达到最大值, 而后其缺口冲击强度又开始降低, 这与其相形态有很好的相关性。缺口冲击强度的变化说明通过物理共混制备的 PP/POE 共混物两相形态, 受到加工条件的限制处于不稳定的状态。

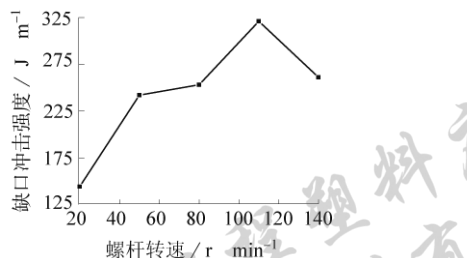


图 4 螺杆转速对 PP/POE 共混物缺口冲击强度的影响

3 结论

通过研究螺杆转速对 PP/POE 共混物形态及力学性能的影响表明, PP/POE 共混物的形态受到加工条件的影响。当螺杆达到某一转速时, 共混物中 POE 的粒径尺寸达到最小值, 此时 PP/POE 共混物的冲击性能最好。这说明通过物理共混制备的 PP /

POE 共混物两相形态处于不稳定的状态。

参考文献

- [1] Bucknall C B. Toughened plastics [M]. London: Applied Science Publishers, 1977.
- [2] Paul S, Kale D D. Impact modification of polypropylene copolymer with a polyolefinic elastomer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76: 1480 - 1484.
- [3] Ana Leia N Da Silva, Maria Inês B Tavares, Daniel P Politano, et al. Polymer blends based on polyolefin elastomer and polypropylene[J]. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 2005 - 2014.
- [4] Yushi Matsuda, Masao Hara, Tsuyoshi Mano, et al. The effect of the volume fraction of dispersed phase on toughness of injection molded polypropylene blended with SEBS, SEPS, and SEP[J]. Polymer Engineering & Science, 2005, 45: 1630 - 1638.
- [5] Nobile M R, Somma L B E, Kruszelnicka I, et al. Rheological and structure investigation of shear-induced crystallization of isotactic polypropylene[J]. Polym Eng Sci, 2005, 45: 153 - 162.
- [6] Ghodgaonkar P G, Uttandaraman Sundararaj. Prediction of dispersed phase drop diameter in polymer blends: The effect of elasticity[J]. Polym Eng Sci, 1996, 36: 1656 - 1665.
- [7] Catherine Joubert, Philippe Cassagnau, Alain Michel, et al. Influence of the processing conditions on a two-phase reactive blend system: EVA/PP thermoplastic vulcanizate[J]. Polymer Engineering and Science, 2002, 42: 2222 - 2233.
- [8] Zhu Linjie, Xanthos M. Effects of process conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93: 1891 - 1899.
- [9] Tokita N, White J L. Milling behavior of gum elastomers: Experiment and theory[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1966, 10: 1011 - 1026.
- [10] Wu S. Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening[J]. Polymer, 1985, 26: 1855 - 1863.

EFFECTS OF SCREW SPEED ON MORPHOLOGY AND IMPACT PROPERTY OF PP/POE BLENDS

Ao Yuhui¹, Zhang Huixuan^{1,2}, Liu Jianguo³, Zhang Jianhua³, Xia Yucong³

(1. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

3. Jilin Chemical Fiber Co. Ltd., Jinlin 132115, China)

ABSTRACT Polypropylene(PP) /ethylene-octene copolymer(POE) blends were prepared by melting blending in twin-screw extruder. The effects of screw speed on mechanical properties and morphology of the blends were investigated. The results showed that with increasing of the screw speed, the size of POE particle became small firstly, and then became big. It could be explained by Tokita equation. The notched izod impact tests showed that with increasing of the screw speed, the impact strength of PP/POE blends increased firstly, and then decreased. When the screw speed was 110 r/min, the impact strength of PP/POE blends had a maximum value. The morphology and impact property had good correlation for PP/POE blends. The notched izod impact strength of the blends increased with decreasing particle size firstly, which was accordance with Wu's theory.

KEYWORDS screw speed, polypropylene, ethylene-octene copolymer, impact property, morphology