

振动力场对聚丙烯 / 硅灰石复合材料性能的影响^{*}

何和智 秦雪奎 阎卫斌 王 瑗

(华南理工大学聚合物成型加工工程教育部重点实验室, 广州 510640)

摘要 采用三螺杆动态混炼挤出机通过熔融共混制备了聚丙烯(PP)/硅灰石复合材料, 研究了振动工艺参数对材料力学性能及微观形态结构的影响。结果表明, PP/硅灰石复合材料的力学性能对振动参数的响应并不是单调增加, 而是存在一个最佳的响应范围。在这一范围内, 其综合力学性能得到极大提高。

关键词 聚丙烯 硅灰石 振动力场 力学性能

聚丙烯(PP)具有密度低、价格便宜、加工性能和力学性能优良等优点, 但其存在低温脆性大、成型收缩率高等缺点, 限制了其应用范围的进一步扩大。天然硅灰石常呈白至灰白色, 主要成分为 CaSiO_3 , 理论组成为: CaO 为 48.3%, SiO_2 为 51.7%。通常为针状、纤维状集合体, 甚至微小颗粒仍保持纤维结构^[1]。其具有无毒、耐化学腐蚀、吸油性低、价格低廉等优点, 可作为价格较贵的玻璃纤维、碳纤维及危害人体健康的石棉等填料的替代品^[2]。硅灰石填料可使 PP 的刚性、耐热性提高, 成型收缩率降低, 能起增韧、增强双重作用, 从而拓宽了 PP 的应用范围。

笔者采用三螺杆动态混炼挤出机通过熔融共混制备了 PP/硅灰石复合材料, 研究了振动工艺参数对材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: T30S, 标准条件下的熔体流动速率(MFR)为 2.0 ~ 3.0 g/10 min, 密度为 0.905 g/cm³, 武汉凤凰股份有限公司;

改性硅灰石粉: 粒径 10 μm, 长径比为 15 : 1, 北京国利超细粉体有限公司;

马来酸酐接枝 PP(PP-g-MAH): MPP-1000B, 南京聚星高分子材料有限公司;

硬脂酸: 深圳市泰鑫环保材料有限公司;

抗氧剂: 1010、168, 广州承诚化工公司;

聚乙烯蜡、白油: 市售。

1.2 主要仪器、设备

三螺杆动态混炼挤出机: 其结构示意图见图 1, 自制;

注塑机: DPⅡ-90 型, 广州市华新科机械有限公司;

高速混合机: GH-10 型, 北京塑料机械厂;

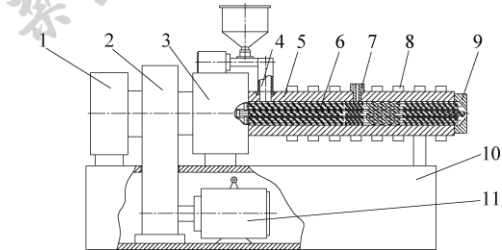
压力、温度双功能传感器: 广州华南海传感器厂;

位移传感器: 广东珠海天瑞仪表电器公司;

台式电子万能材料试验机: 5566 型, 美国 Instron 公司;

摆锤冲击试验机: POE2000 型, 美国 Instron 公司;

扫描电子显微镜(SEM): Philips XL30 型, 荷兰 Philips 电子光学有限公司。



1—激振器; 2—减速箱; 3—动力分配器; 4—计量加料装置;
5—料筒; 6—螺杆; 7—排气孔; 8—加热器; 9—口模;
10—支架; 11—标准异步电动机

图 1 三螺杆动态混炼挤出机的结构示意图

1.3 试样制备

将硅灰石、PP、PP-g-MAH(质量比为 10 : 3 : 0.5)及其它助剂在高速混合机中充分混合, 然后通过三螺杆动态混炼挤出机共混挤出、造粒。粒料经过干燥后用注塑机制备标准试样。挤出及注塑工艺参数分别见表 1、表 2。

表 1 挤出工艺参数

螺杆温度 / °C								转速 / r · min ⁻¹	喂料电 流 / A	轴向振 频 / Hz	轴向振 幅 / μm
1 区	2 区	3 区	4 区	5 区	6 区	7 区	8 区				
180	191	192	194	195	197	200	205	100、200	62.8	0、20、 30、40、 50、60	0、50、 100、150、 200、250

^{*} 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20030561014)

收稿日期: 2006-12-11

表 2 注塑工艺参数

机筒温度/℃			喷嘴温度/℃	螺杆转速/ r·min ⁻¹	注塑压力/MPa	保压压力/MPa	保压时间/s
前	中	后					
193	203	207	213	30	33	30	10

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 528 - 1992 测试;
缺口冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试;
弯曲强度按 GB/T 9341 - 2000 测试;
将试样在液氮中脆断,对断面进行喷金处理后

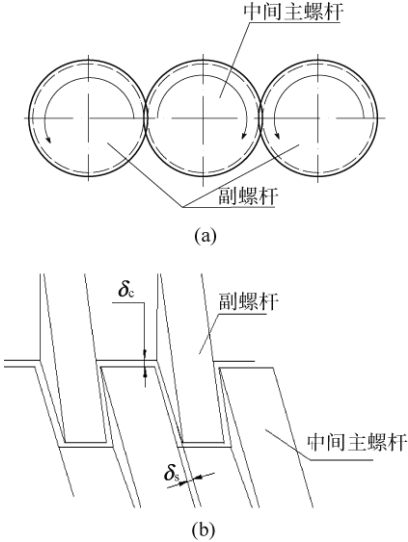
用 SEM 观察断面形貌结构并拍照。

2 结果与讨论

2.1 三螺杆动态混炼机理

按照混合理论,混合涉及分子扩散、涡旋扩散和体积扩散。在聚合物加工中,由于聚合物熔体的粘度高,熔体中的分子扩散极慢,且一般情况下物料也很少发生涡旋扩散,因此在聚合物加工中是以体积扩散为主^[3]。

图 2 示出三螺杆动态混炼挤出机中三螺杆的排列结构及螺杆之间的间隙。由图 2 可知,一字形排列的三根螺杆形成两个啮合区。中间主螺杆和两侧螺杆形成两种间隙:一种是径向间隙(δ_r),即中间主螺杆螺纹顶面与两侧螺杆螺槽底部之间的间隙;另一种是侧间隙(δ_s),即中间主螺杆螺棱侧面和两侧螺杆螺棱侧面间的间隙^[4]。中间主螺杆轴向振动,振动对于螺杆侧间隙来说是大振幅振动,对侧间隙内混合影响最为明显。在振动力场作用下,侧间隙体积周期性的改变,从而剪切速率随时间呈周期性变化,这种周期性变化的剪切速率使物料更快更好

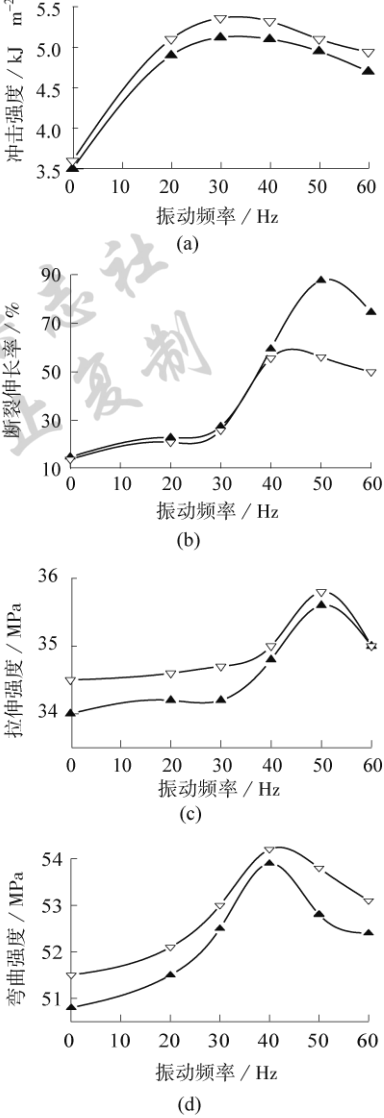


a—排列结构; b—螺杆之间的各种间隙
图 2 三螺杆的排列结构及螺杆之间的间隙

地混合,改善混炼效果,从而提高制品的性能。

2.2 振动频率对材料力学性能的影响

图 3 示出在振幅为 150 μm 条件下,振动频率对材料力学性能的影响规律。从图 3 可以看出,不同转速下,频率对材料力学性能的影响趋势极为相似。冲击强度、断裂伸长率、拉伸强度、弯曲强度都存在振动频率敏感区,使得其力学性能随频率的增加呈先上升后下降趋势。



▲—转速100 r/min; ▽—转速200 r/min
a—冲击强度; b—断裂伸长率; c—拉伸强度; d—弯曲强度

图 3 振动频率对材料力学性能的影响

从图 3a 可知,频率为零(稳态)时,复合材料的冲击强度分别为 3.5 kJ/m² (100 r/min) 和 3.6 kJ/m² (200 r/min)。施加振动后,不同螺杆转速时材料的冲击强度均迅速提高,在频率约为 30 Hz 时冲击强度达到极大值,比稳态时提高约 43%。从图 3b

可知, 当振动频率低于 30 Hz 时, 材料的断裂伸长率随频率的增加而缓慢提高。之后材料的断裂伸长率随频率的增加而迅速提高, 当频率为 50 Hz、转速为 100 r/min 时, 材料的断裂伸长率达到了最大值 (85%), 比稳态时提高了数倍, 这说明随振动频率的增加, 材料的塑性增强。从图 3c 可以看出, 振动频率对材料拉伸强度的影响不是很明显, 频率为 50 Hz 时, 材料的拉伸强度达到极大值, 但较稳态时提高的幅度不大。从图 3d 可以看出, 材料的弯曲强度在振动频率为 40 Hz 时达到极大值 (约 54 MPa)。

一般来说, 填料在塑料内的分散及取向状态对复合材料的力学性能影响极大。填料的粒径小且分散均匀, 取向性好, 复合材料的力学性能好。但填料粒径过小也易产生自身团聚, 会造成分散不均, 从而影响力学强度的提高^[5]。由于超细硅灰石粒子的粒径一般很小, 其表面能很高, 在熔体中容易团聚, 在一般的剪切力场中难以分开。当三螺杆动态混炼挤出机的中间主螺杆轴向振动时, 复合材料受到轴向脉动剪切作用, 随振动频率的增加, 这种脉动剪切作用越来越强烈, 硅灰石粒子产生团聚的可能性越低, 分散越均匀, 取向性越好, 所以其力学性能提高。但当振动频率超过一定值后, 剪切作用过强, 会导致微粒过细, 产生微粒团聚, 造成分散不均, 而且过强的剪切作用也会导致 PP 分子链的断裂, 从而影响力学强度的提高。

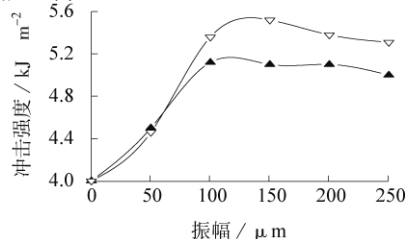
2.3 振幅对材料力学性能的影响

图 4 示出在振动频率为 30 Hz 条件下, 振幅对材料力学性能的影响。从图 4 可以看出, 振幅对材料力学性能的影响趋势极为相似, 冲击强度、断裂伸长率、拉伸强度、弯曲强度都存在振幅敏感区。

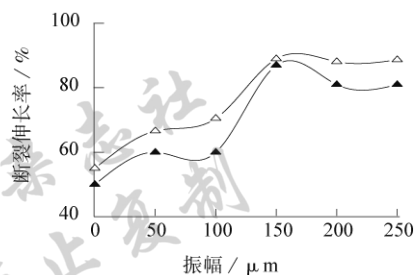
由图 4a 可知, 材料的冲击强度随振幅的增加呈先提高后略有降低趋势, 在振幅为 150 μm 时达到极大值 (5.1 ~ 5.5 kJ/m^2)。由图 4b 可以看出, 材料的断裂伸长率在振幅为 150 μm 时达到极大值 (89%), 比稳态时提高了近 40%。由图 4c 可知, 随着振幅的增加, 材料的拉伸强度先增大再迅速减小。但改变的幅度不大, 波动幅度约为 2 MPa。由图 4d 可知, 在振幅小于 100 μm 时, 材料的弯曲强度增幅不是很明显, 之后迅速增大, 在 150 μm 附近达到极大值, 较稳态时提高约 2.8 MPa。

振动力场对 PP/硅灰石复合材料的影响机理相当复杂, 随振幅增加, 振动强度迅速增大, 剪切作用大大增强。在高剪切作用下, 晶体可能发生取向甚

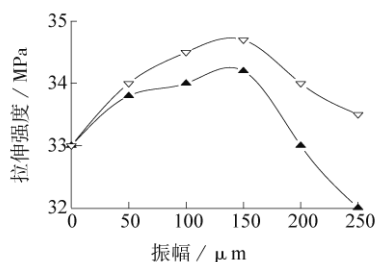
至重排, 硅灰石的均匀分布及分子链的高度取向极大改善了制品力学性能^[6]。当振幅超过一定值以后, 振动力场的强剪切作用使得 PP 分子链断裂, 分子量减小, 硅灰石粒子过细易产生团聚, 从而导致其力学性能下降。



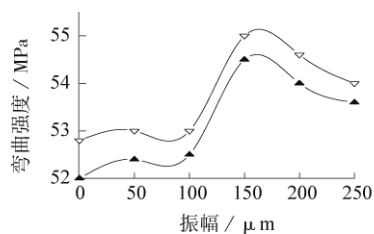
(a)



(b)



(c)



(d)

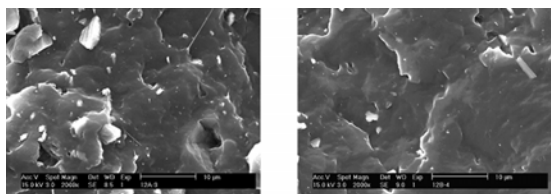
▲—转速 100 r/min; ▽—转速 200 r/min
a—冲击强度; b—断裂伸长率; c—拉伸强度; d—弯曲强度

图 4 振幅对材料力学性能的影响

2.4 振动对材料微观结构的影响

利用 SEM 能够比较直接地观察硅灰石粒子 PP 基体中的分散情况、硅灰石与 PP 基体的界面结合及晶体取向情况。图 5 为 PP/硅灰石复合材料的 SEM 照片。由图 5 可知, 通过动态熔融共混, 硅灰石粒子均匀分散在 PP 中, 粒子间基本没有团聚, 两

者相容性好,且沿料流方向取向较好,表现出较好的微观形态结构。而稳态共混时(图5a),硅灰石尺寸大小不一,分布不均匀,并且硅灰石粒子裸露在外,沿料流方向取向性也较差,两者界面明显,相容性不好。由此可以看出,振动力场对硅灰石在PP基体中的分散、粒子的大小、取向都有明显影响。



(a)

(b)

a—稳态共混; b—动态共混(振幅150 μm,频率30 Hz)

图5 PP/硅灰石复合材料的SEM照片(×2 000)

3 结语

硅灰石在降低塑料制品成本、改善加工性能和提高塑料制品的综合性能方面具有明显的潜在优势。然而,我国塑料行业的科研和生产部门在硅灰石开发和利用方面所做的工作还不够深入和广泛。

提高硅灰石在塑料产品中利用的效益,扩大其应用规模,一方面需要硅灰石自身品质的不断提高,另一方面需要改善共混方式,采用三螺杆动态混炼挤出机对其进行熔融共混,将周期性的振动力场引入聚合物成型加工全过程,变传统的聚合物纯剪切稳态塑化为振动剪切动态塑化,必然会对聚合物成型加工产生深刻的影响。

参考文献

- [1] 刘新海,杨友生.超细高长径比硅灰石制备技术研究[J].非金属矿,2005,28(2):32-33.
- [2] 贺昌城,任世荣.我国硅灰石及其填充塑料的研究发展[J].合成树脂及塑料,2003,20(2):79-82.
- [3] 瞿金平,胡汉杰.聚合物成型原理及成型技术[M].北京:化学工业出版社,2001:105.
- [4] 谢圣鸣.振动力场作用下三螺杆挤出机熔体输送过程数值模拟[D].广州:华南理工大学,2005.
- [5] 瞿金平.聚合物动态塑化成型加工理论与技术(上、下卷)[M].北京:科学出版社,2005:381-382.
- [6] E. L. 托马斯.聚合物的结构与性能[M].施良和,沈静妹译.北京:科学出版社,1999:45.

EFFECT OF VIBRATION FORCE FIELD ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE / WOLLASTONITE COMPOSITE

He Hezhi, Qin Xuekui, Yan Weibin, Wang Yuan

(The Key Laboratory of Processing Engineering of Ministry of Education,
South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT By using the tri-screw dynamic mixing extruder, the polypropylene(PP)/wollastonite composite was manufactured through melting blend. The effects of vibration processing parameters on the mechanical properties and microcosmic morphology structures of the composite were investigated. The results showed that the response of mechanical properties of PP/wollastonite composite to vibration parameters was not in a monotony increasing trend but an optimum responding range. Vibration could increase the mechanical properties of the composite greatly in this range.

KEYWORDS polypropylene, wollastonite, vibration force field, mechanical properties

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为作好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。

另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在5000字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!投稿时请提供所发布信息的真实性证明,并加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:山东省济南市108信箱杂志社 邮编:250031

电话:0531-85878057 85878278 传真:0531-85947355 85878224 E-mail:epa@epa1973.com