

二阶挤出剪切速率对 PP/GF 复合材料性能和结构的影响

张兴振 郭少华 吴智华

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要 将自制的可单独调控剪切速率的单螺杆挤出装置连接在普通单螺杆挤出机料筒末端,使聚丙烯(PP)/玻纤(GF)复合材料熔体在成片过程中连续受到二次熔体剪切作用,通过改变 GF 特征、基体树脂牌号和基体极性,研究二阶挤出剪切速率对 PP/GF 复合材料性能和结构的影响。结果表明,随二阶挤出剪切速率的增加,复合材料的纵向拉伸强度出现先增加后减小的趋势,纵向拉伸强度在剪切速率 200 ~250 s⁻¹ 范围内取得极大值。

关键词 二阶挤出 剪切速率 玻纤增强聚丙烯 性能 结构

玻纤(GF)增强聚丙烯(PP)的力学性能很大程度上取决于 PP 与 GF 之间的界面粘结状况,良好的界面粘结能有效转移和分散界面应力,改善界面结晶行为,提高复合材料的力学性能。因此,国内外大量研究集中在 GF 表面处理工艺和 PP 改性方面,以提高复合材料的综合性能。例如 E. P. Pluedde-mann^[1] 采用含羧基的化合物改性 PP,并用含氨基的硅烷偶联剂来处理 GF,使 PP/GF 复合材料的力学性能得到提高。E. M der 和 R. M. Ho 等^[2,3] 发现,将马来酸酐或丙烯酸接枝 PP,添加到 PP 基体中可有效地提高界面粘结强度,添加量一般为 2% ~ 5%。A. Crespy 等^[4] 采用含有双键的乙烯基-三乙氧基硅氧烷和正丙烯-三甲氧基硅氧烷及增容剂使 PP/GF 复合材料获得良好的冲击强度、拉伸强度和弯曲强度。H. Salehi-Mobarakeh 等^[5] 用两种方法对 GF 的表面进行接枝处理,发现两种方法都可以得到柔性界面层,并发现在复合材料中引入柔性界面层有利于获得高冲击性能。

然而,在以前的研究中发现,聚对苯二甲酸乙二酯(PET)/GF 复合材料的力学性能和结构不仅与 GF 表面处理工艺有关,而且受加工过程中熔体剪切作用的影响,甚至后者的作用占支配地位^[6]。因此,笔者将自制的可单独调控剪切速率的单螺杆挤出装置连接在普通单螺杆挤出机料筒末端,使 PP/GF 复合材料熔体在成片过程中连续受到二次熔体剪切作用,通过改变 GF 特征、基体树脂牌号和基体极性,研究了二阶挤出剪切速率对 PP/GF 复合材料性能和结构的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: F401, 兰港石化公司;

PP: F630, 燕山石化公司;

PP: J440, 辽宁盘锦石化公司;

无碱 GF: ER-12-988, 直径分别为 8、14 μm, 浙江桐乡巨石集团公司;

马来酸酐接枝 PP(PP-g-MAH): 接枝率 2%, 晨光化工研究院;

硅烷偶联剂: KH-550, 晨光化工研究院;

(乙烯/辛烯)共聚物(POE): 8150, 美国杜邦公司;

聚氨酯(PUR): J85, 天津天强聚氨酯塑胶有限公司;

K-树脂: 改性级, 兰州石化公司。

1.2 主要仪器设备

双螺杆挤出机: TSSJ-25 型, 晨光塑料机械研究所;

单螺杆挤出机: SJ-20×25A 型, 上海轻工机械厂;

塑料切粒机: PQ-50 型, 晨光塑料机械研究所;

电子拉力试验机: SERIES IX 型, 美国 Instron 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5900LV 型, 日本电子株式会社;

可单独调控剪切速率的单螺杆挤出装置: 自制。

1.3 试样制备

首先按表 1 配方对 GF 和 PP 进行处理, 然后用双螺杆挤出机在温度 180 ~210℃、转速 80 r/min 条件下熔融共混, 制备 PP/GF 粒料, 最后将 PP/GF 粒料加入单螺杆挤出机(恒定熔体温度为 200℃)熔融塑化, 塑化熔体直接被挤入自制的可控剪切速率的单螺杆挤出装置的料筒中, 熔体经片材口模(恒温 200℃)和强风冷却定型成片, 用标准切刀在片材上

表 1 GF 表面处理情况及试样编号

试样编号	PP	偶联剂	成膜剂	GF 直径 / μm
1 [#]	F401			8
2 [#]	F401			14
3 [#]	F401	KH-550		8
4 [#]	F630	KH-550		8
5 [#]	F630	KH-550	PUR	8
6 [#]	F630	KH-550	POE	8
7 [#]	PP-g-MAH 改性 F630	KH-550	K-树脂	8
8 [#]	PP-g-MAH 改性 F630	KH-550	K-树脂	14
9 [#]	PP-g-MAH 改性 F630	KH-550	PUR	8
10 [#]	J440	KH-550		8

制取试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试, 拉伸速率 50 mm/min;

SEM 观察: 试样在液氮中恒温 20 min, 横向脆断, 将断面真空喷金后观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 二阶挤出剪切速率对不同直径 GF 复合材料性能的影响

图 1 为未经处理的 GF 与未改性 PP 复合材料体系纵向拉伸强度增量随二阶挤出剪切速率变化的曲线。由图 1 可知, 随二阶挤出剪切速率的变化, 试样纵向拉伸强度的增量出现先增大后减小的趋势, 纵向拉伸强度均在剪切速率为 200 ~250 s⁻¹ 处取得极大值。经分析, 这是因为 GF 沿二阶挤出剪切场方向取向程度先逐渐增加, 然后再提高剪切速率后, GF 更容易沿周向取向, 使复合材料的纵向拉伸强度下降所致。同时, 2[#] 试样的拉伸强度增量总体比 1[#] 试样的增量要大, 因为 1[#] 试样所使用的 GF 的直径为 8 μm , 而 2[#] 试样使用的 GF 直径为 14 μm 。GF 直径较小的 1[#] 试样在一阶剪切场作用下取向程度很高, 所以随二阶挤出剪切速率的变化取向程度变化不明显。

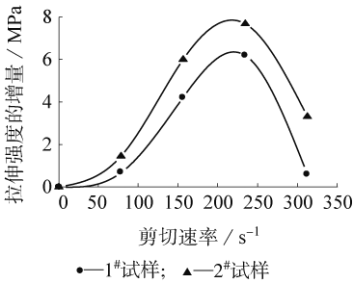


图 1 二阶挤出剪切速率对未处理 GF 复合材料拉伸强度的影响

图 2 为使用 PP-g-MAH 改性 PP 与不同直径的经 KH-550 和 K-树脂并用处理 GF 的复合材料的

纵向拉伸强度随二阶剪切速率变化曲线。从图 2 可以看出, 随二阶挤出剪切速率的变化, 试样的纵向拉伸强度出现先增大后减小的趋势, 纵向拉伸强度均在剪切速率为 230 s⁻¹ 处出现极大值, 7[#] 试样的纵向拉伸强度值总体比 8[#] 试样大。这主要因为 7[#] 试样所使用的 GF 的直径为 8 μm , 而 8[#] 试样使用的 GF 的直径为 14 μm 。经相同条件处理的直径小的 GF 与 PP-g-MAH 改性的基体树脂结合程度比直径大的 GF 好, 故其纵向拉伸强度大。

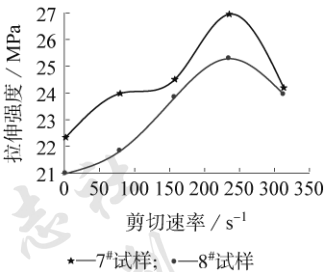


图 2 二阶挤出剪切速率对经处理 GF 复合材料拉伸强度的影响

2.2 二阶挤出剪切速率对不同 PP 牌号和改性 PP 基复合材料性能的影响

图 3 为不同牌号 PP 复合材料的纵向拉伸强度增量随二阶挤出剪切速率变化的曲线。从图 3 可以看出, F401 树脂体系 3[#] 试样的拉伸强度增量在三种树脂体系中最大, 次之是 F630 树脂体系 4[#] 试样, 最后是 J440 树脂体系 10[#] 试样。

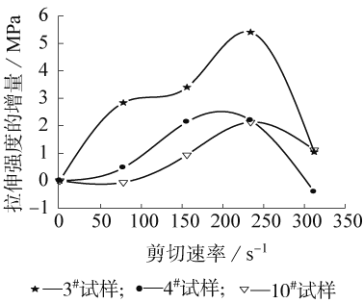


图 3 二阶挤出剪切速率对不同牌号 PP 复合材料拉伸强度的影响

图 4 为未经改性 PP 和经 PP-g-MAH 改性 PP 基复合材料纵向拉伸强度增量随二阶挤出剪切速率的变化曲线。由图 4 可知, 9[#] 试样的纵向拉伸强度增量明显高于 5[#] 试样, 两种试样均约在 230 s⁻¹ 出现最大值。这主要是由于在 PP 基体中加入 8% (质量分数) 的 PP-g-MAH 后, 功能化基团可提供基体与 GF 表面偶联剂反应的活性点, 使基体与 GF 之间形成化学键结合, 有效地提高界面粘结强度, 使得界面强度得到最大程度的提高, 从而使复合材料的拉伸强度大大提高, 拉伸强度增量显著。

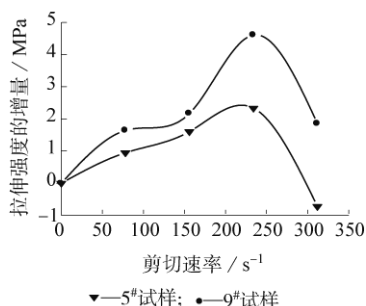


图4 二阶挤出剪切速率对未改性 PP 和 PP-g-MAH 改性 PP 基复合材料拉伸强度的影响

2.3 二阶挤出剪切速率对 PP/GF 复合材料断面形态的影响

图5为6#试样分别在剪切速率为0、160、230、310 s⁻¹时横断面的 SEM 照片。由图5可见,在剪切速率为0 s⁻¹时,GF 在基体中分散不均匀,排列的方向各异,表明在不存在二阶剪切速率时 GF 的分散与取向状态不好。在剪切速率为160 s⁻¹时,GF 排列方向基本一致,但并未与截面方向垂直,表明二阶剪切场的变化对 GF 的取向有一定的作用。在剪切速率为230 s⁻¹时,可明显看出 GF 大致取向且分散较均匀,方向与截面方向垂直。在剪切速率为310 s⁻¹时,GF 的取向又变得较混乱,取向性较差。由以上分析可以看出,在剪切速率为230 s⁻¹时,GF 的取向和分散都较好,所以在剪切速率为230 s⁻¹时复合材料的纵向拉伸强度最高。

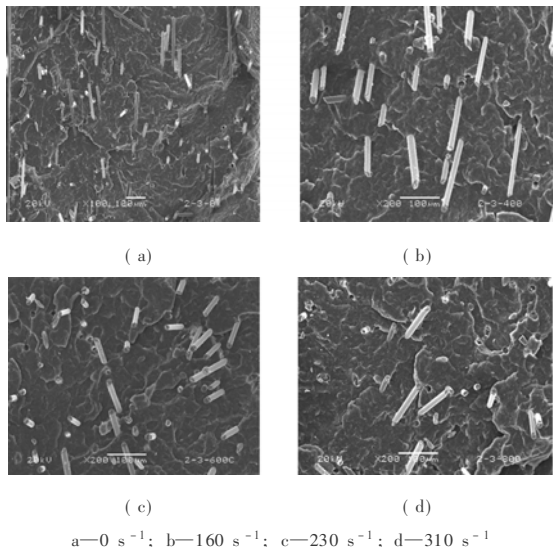
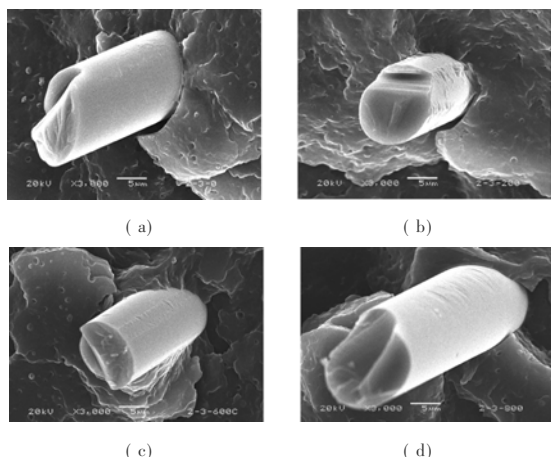


图5 不同二阶挤出剪切速率下 PP/GF 复合材料断面的 SEM 照片

图6为6#试样横断面放大3000倍在二阶挤出剪切速率分别为0、80、230、310 s⁻¹的 SEM 照片。

从图6可知,剪切速率为0 s⁻¹时 GF 表面很光滑,没有粘附物,随二阶挤出剪切速率的增大,其表



a—0 s⁻¹; b—80 s⁻¹; c—230 s⁻¹; d—310 s⁻¹

图6 不同二阶挤出剪切速率下 PP/GF 复合材料断面的 SEM 照片
面粘附物增加,在剪切速率为230 s⁻¹时 GF 与基体粘附最好,然后随剪切速率的增加,粘附物又逐渐减少。

3 结论

(1) PP/GF 复合材料的拉伸强度增量随二阶挤出剪切速率的变化均出现先增加后减小的趋势,并且在200~250 s⁻¹范围内出现增量最大值。

(2) 二阶挤出剪切速率的变化对不同 GF 特征、不同牌号 PP 及改性 PP 复合材料性能的影响不同。对直径不同的 GF 体系,小直径 GF 的拉伸强度增量不如大直径 GF 的增量大,但小直径 GF 的纵向拉伸强度总体比大直径 GF 的大。对不同牌号 PP 复合体系,F401 的拉伸强度增量最显著,F630 次之,最差的是 J440;PP 基体经 PP-g-MAH 改性后的拉伸强度增量变大。

(3) PP/GF 复合材料中 GF 表面粘附物厚度随二阶挤出剪切速率的变化出现先增大后减小的现象。在剪切速率为230 s⁻¹时,GF 与基体界面结合状态最佳。

参考文献

- 1 Plueddemann E P. Interface in Polymer Matrix Composites. New York: Academic Press, 1974.
- 2 M der E, Freitag K H. Interface properties and their influence on short fibre composites. Composites, 1990, 21: 397
- 3 Ho R M, Su A C, Wu C H. Functionalization of polypropylene via melt mixing. Polymer, 1993, 34(15): 3264
- 4 Crespy A, Franon J P, Turenne S, et al. Effect of silanes on the glass fiber/polypropylene matrix interface. Macromolecule Chemistry: Macromolecule Symposium, 1987(9): 89
- 5 Salehi-Mobarakeh H, Brisson J, Ait-Kadi A. Ionic interphase of glass fiber/polyamide 66 composites. Polymer Composites, 1998, 19(3): 264

6 陈涛, 牛艳华, 吴智华. 玻纤处理工艺及熔体流动场对 PET 玻纤微观结构的影响. 工程塑料应用, 2006, 34(4): 29

INFLUENCE OF SHEAR RATE OF TWO-STAGE EXTRUSION PROCESS ON PROPERTIES AND STRUCTURES OF PP/GF COMPOSITES

Zhang Xingzhen, Guo Shaohua, Wu Zhihua

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

ABSTRACT A homemade single screw extrusion equipment, which can control the shear rate alone and connected with fore-end of single screw extruder, was used to study PP/GF composite system. The PP/GF composite melt was undergone continuous secondary shear effect in sheet molding process in this equipment. The effect of the two-stage extrusion shear rate on the properties and structure of PP/GF composite was investigated by changing glass fiber, resin matrix with different polarity and type. The results showed that the longitudinal tensile strength of composite increased at first and then decreased with the increase of the two-stage extrusion shear rate. The maximum longitudinal tensile strength of all samples appeared in the range of $200 \sim 250 \text{ s}^{-1}$.

KEYWORDS two-stage extrusion, shear rate, glass fiber reinforced polypropylene, properties, structure

公共场所阻燃制品阻燃标准明年实施

由公安部制定的《公共场所阻燃制品及组件燃烧性能要求及标识》标准将于明年初开始正式施行, 其中对塑料制品阻燃性能提出了更高要求。

据了解, 该标准是公安部为了有效控制公共场所发生火灾时造成人员伤亡和财产损失而制定的, 由全国消防标准化技术委员会防火材料分委员会归口管理。该标准明确了公共场所用阻燃制品及组件的定义及分类、燃烧性能要求及标识等内容, 规定了公共场所使用的建筑制品、铺地材料、电线电缆、插座、开关、灯具、家电外壳等塑料制品以及座椅、沙发、床垫中使用的保温隔热层及泡沫塑料的燃烧性能, 提出了相应的阻燃标准等级要求。 (中化报)

扬子石化 - 巴斯夫一体化项目通过国家竣工验收

经过一年多生产运行的考验, 扬子石化 - 巴斯夫有限责任公司的一体化石化基地项目运行安全稳定, 主要产品实际产量超过设计产能, 产品质量优良, 取得了良好的经济效益。该项目已正式通过国家竣工验收。

扬巴一体化项目是中国政府批准的第一个大型石化合资项目, 也是国家“十五”重点建设工程。项目位于南京扬子江北岸, 总投资 29 亿美元, 由中国石化和巴斯夫以 50:50 对等比例出资建设, 拥有 10 套技术成熟可靠、国际一流、具有较强竞争力的世界级规模的工艺生产装置。同时拥有 1 个燃气发电站和 1 个国际码头。该项目 2004 年底全面实现机械竣工, 2005 年 5 月核心装置——乙烯装置一次开车成功并生产出合格产品, 6 月 28 日全部装置如期投入商业运营。投入商业运营一年多来, 扬巴公司遵循“建设世界一流工厂”的质量目标, 严格管理, 精心组织, 主要化工装置运行安全稳定。今年 1 至 9 月份, 扬巴公司实现销售收入 119 亿元, 有效地提高了国内石化产品自给率, 改善了国内化工原料市场的供求状况, 满足了国民经济发展的需要。与此同时, 扬巴公司始终将自己作为社会“企业公民”的一员, 自觉履行社会责任, 长期支持地方的公益事业, 关注社区环境健康安全。今年 7 月, 扬巴公司获得国家质量监督检验检疫总

局颁发的首批“绿色供应商”证书。

扬巴公司取得的骄人业绩使得中德两国对双方的合作充满信心。今年 9 月 14 日, 中国石化与巴斯夫在德国柏林签署了“南京一体化石化生产基地扩建可行性研究协议”, 双方协议将以超过 5 亿美元 50:50 的股比共同出资对扬巴公司的生产装置进行扩建。预计扩建装置的新业务将于 2009 年投产。 (中塑商务网)

吉化集团改性 ABS 两项新技术成果通过验收

吉化集团精细化工技术中心开发成功的汽车仪表表皮专用 ABS 树脂和透明 ABS 树脂中试技术开发研究两项新技术成果, 日前正式通过中国石油集团科技发展部组织的专家验收。

我国汽车仪表表皮专用 ABS 树脂每年需从美国进口约 1 200 t, 随着国内汽车工业的不断发展, 对这种专用 ABS 树脂的需求呈现逐年上升趋势。吉化集团在小试的基础上通过中试研究, 确定了最佳工艺配方和工艺参数, 解决了聚合、接枝、凝聚等工序的工程放大问题, 合成了批量中试产品, 经权威机构测试和工业应用证明, 各项技术指标均达到要求, 与美国进口产品相当。

目前我国透明 ABS 树脂的市场年需求量已经超过 2 万 t, 预计“十一五”期间市场需求量将以 3% 的速度增长。吉化集团开发的透明 ABS 树脂中试产品经权威部门检测, 各项技术指标均达到合同要求, 完成了工业应用评价试验, 取得了满意的应用效果。

吉化集团在开发成功这两项新技术的同时, 为保护自主知识产权, 申请了 4 项国家发明专利。分别是: 一种用于 PVC 软质片材的 ABS 树脂的制备方法; 透明橡胶改性苯乙烯系树脂组合物; 透明橡胶增韧苯乙烯系树脂组合物的制备方法; 一种橡胶状共聚物粒子及其制备方法。

专家认为, 两项技术成果具有良好的市场应用前景。吉化集团以中试试验数据为依据, 完成了年 1000 t 透明 ABS 树脂工业生产装置的基础设计, 为下一步产业化奠定了基础。 (中塑商务网)